

Hist. Nr.

Institut für Radiochemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen

Ein Beitrag zur Charakterisierung
der Kationenaustauscher-Eigenschaften
geeigneter anorganischer Materialien

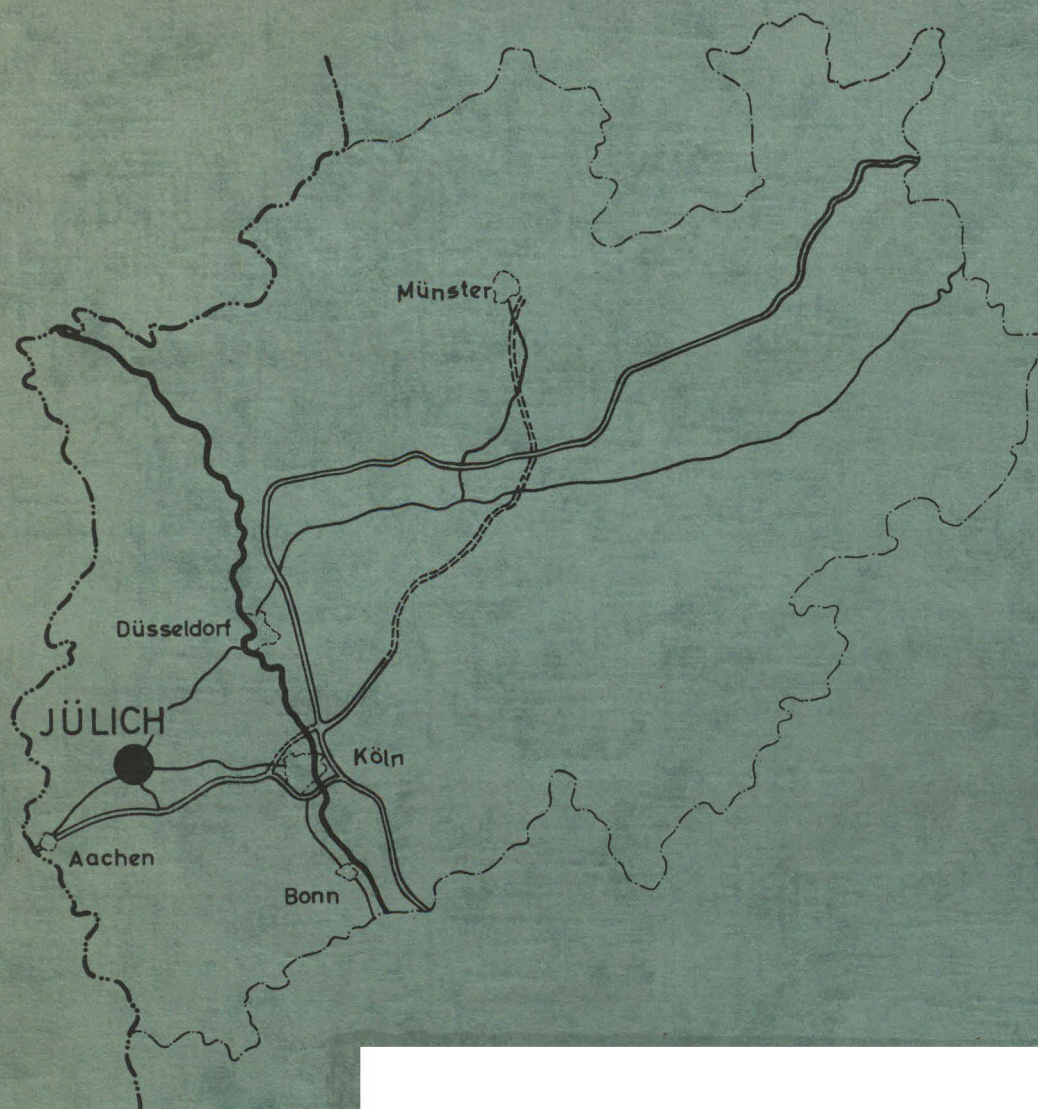
von

Hans-Jürgen Riedel

Jül - 32 - RC

Januar 1962

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 32

Institut für Radiochemie Jül – 32 – RC

Dok.: CATION EXCHANGE MATERIALS-INORGANIC * DK 541.183.12.03

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Ein Beitrag zur Charakterisierung
der Kationenaustauscher-Eigenschaften
geeigneter anorganischer Materialien

von

Hans - Jürgen Riedel

Inhaltsübersicht

	Seite
I.) Einleitung	1
1.) Das Ionenaustausch-Gleichgewicht	4
2.) Die Ionenaustausch-Kapazität	5
3.) Der Verteilungskoeffizient, K_D -Wert	7
4.) Der Selektivitätskoeffizient, K_S -Wert	8
5.) Austauschertypen	9
6.) Die Kinetik des Ionenaustausches	11
II.) Aufgabenstellung	16
III.) Arbeitsmethoden	17
1.) Kapazitätsbestimmungen und Titrationskurve	17
2.) Bestimmung des K_D -Wertes	18
3.) Säulentrennversuche und deren Anordnung	20
IV.) Experimentelles	24
1.) Ursprung und Darstellung der untersuchten Austauschermaterialien	24
A) Natürliche anorganische Ionenaustauscher	24
B) Synthetische anorganische Ionenaustau- scher und ihre Darstellung	25
a) Zirkon-Phosphat (ZP)	25
b) Zirkon-Wolframat (ZW)	26
c) Zirkon-Molybdat (ZM)	26
d) Hafnium-Phosphat (HfP)	27
e) Hafnium-Wolframat(HfW)	28
f) Synthetisches Ultramarin-Blau	29
2.) Vergleichende systematische Untersuchungen	29
a) pH-Titrationskurven	29
b) Aufnahme von K_D -Werten der Ionen: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} .	33

	Seite
c) K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration	39
d) K_S -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration	48
e) Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung	50
3.) Säulentrennversuche	53
a) Na-K-Rb-Cs- Trennung	54
b) Sr-Y- Trennung	55
c) Ca-Sc- Trennung	60
d) Sc-Y- Trennung	63
e) Na-Cs- Trennung	64
f) K-Cs- Trennung	65
g) ^{223}Fr - Abtrennung von ^{231}Pa und seinen Folgeprodukten	66
V.) Diskussion	71
VI.) Zusammenfassung	78
VII.) Literaturverzeichnis	81

I.) Einleitung

Während der letzten Jahre hat sich der Ionenaustausch als Trennmethode fest eingeführt. Besonders haben die synthetischen Harz-Ionenaustauscher in der wissenschaftlichen und technischen Praxis ständig an Bedeutung zugenommen. Die große Beliebtheit der Methode des Ionenaustausches leitet sich von seiner praktischen Einfachheit ab, seiner Vielseitigkeit, seinem breiten Anwendungsbereich und der Schnelligkeit, mit der man Substanzen extrem hohen Reinheitsgrades zu erhalten vermag. Ausgezeichnet geeignet ist der Ionenaustausch für Trennungen im Bereich der Spurenkonzentrationen, so also besonders beim radiochemischen Arbeiten. Hierbei liegen die besonderen Vorteile in der leichten Handhabung von Ionenaustauschersäulen und deren leichter Kontrolle sowie Abschirmung. So ist die Entwicklung der Radiochemie und die des Ionenaustausches überhaupt eng verknüpft. Im zweiten Weltkrieg gaben die amerikanischen Arbeiten im Rahmen des "Manhattan Project" über die Trennung der Seltenen-Erden und anderer Spaltprodukte den Startschuß für die Entwicklung und das heutige große Interesse an Ionenaustauschern für anorganische und radiochemische Trennungen. Seither stieg die Verwendung von Ionenaustauschern bei radiochemischen Arbeiten ständig an und umfaßt heute so unterschiedliche Gebiete wie: die Analyse, die Verfahrensüberwachung, die Isolierung von Spurenstoffen aus mit Kernpartikeln beschossenem Material, die Aufdeckung - Identifizierung und Untersuchung chemischer Eigenschaften neuer Elemente, Trennungen bei der Neutronenaktivierungsanalyse, allgemeine Untersuchungen in der Chemie der Lösungen, die Chemie der "heißen Atome", die Produktion

von Radionukliden sowie die Verwertung und Beseitigung radioaktiver Abfälle, um nur einige der Anwendungsgebiete aufzuzeigen.

Das Phänomen des Kationenaustausches ist allerdings schon recht lange bekannt. So vermerkte bereits ARISTOTELES (1), "daß Seewasser einen Teil seines Salzgehaltes einbüßt, wenn es durch gewisse Gesteinsschichten oder Sande perkoliert". Im Jahre 1850 machten dann die Engländer THOMPSON (2) und WAY (3) Angaben über den "Basenaustausch" in Ackerböden. Später gelang es, die für den Ionenaustausch verantwortlichen Stoffe (Tone, Grünsande und Zeolithe) zu identifizieren und für die Wasserenthärtung heranzuziehen. Als Pionier des Ionenaustausches dürfte R. GANS zu bezeichnen sein, der als erster Angaben über die technische Produktion von Zeolithen macht (4).

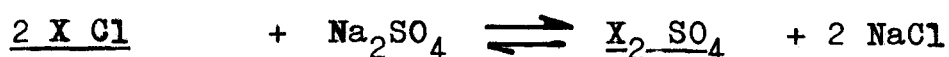
Durch die Synthese von Austauschermaterialien auf Kunstharzbasis, deren Entwicklung im Jahre 1935 durch die Engländer ADAMS und HOLMES (5) eingeleitet wurde, eröffnete sich die Möglichkeit, die Austauschereigenschaften bei der Herstellung planmäßig durch den Einbau "aktiver" Gruppen zu variieren. So gelang es Materialien zu synthetisieren, die die Leistungen der Natur übertrafen.

Die wissenschaftliche Literatur hat durch die Entwicklung dieser Kunstharzaustauscher und deren systematischer Untersuchung einen sehr großen Umfang angenommen (6).

Ionenaustauscher können allgemein als ein drei-dimensionales Netzwerk definiert werden, an denen entweder positive oder negative Gruppen fixiert sind. Die Elektroneutralität wird durch bewegliche oder ersetzbare Ionen entgegengesetzter Ladung (counter-ions) gewährleistet, die durch andere Ionen in dem umgebenden Medium

ersetzt werden können. Aus dieser Erklärung ergibt sich, daß eine große Anzahl organischen- und anorganischen Materials Ionenaustauschereigenschaften besitzt. Vermutlich fungieren auch viele Adsorbentien als Ionenaustauscher, obwohl es zur Zeit noch nicht exakt bewiesen werden kann.

Allgemein gilt für einen Ionenaustausch die folgende Reaktionsgleichung:



Je nach Vorzeichen der austauschbaren Ionen unterscheidet man zwischen Kationen-Austauschern und Anionen-Austauschern. Eine gewisse Ähnlichkeit hat der Ionenaustausch mit der Adsorption. Der charakteristische Unterschied zwischen beiden besteht darin, daß der reine Ionenaustausch eine stöchiometrische Umsetzung ist, wobei jeweils Äquivalente ausgetauscht werden, während bei der Adsorption das Adsorbens einen gelösten Stoff nur aufnimmt, ohne einen anderen abzugeben. In der Praxis ist aber fast jeder Ionenaustausch von einer Adsorption begleitet, denn liegt ein Austauscher in einer Lösung, so dringen Lösungsmittel und darin gelöste Stoffe in die Poren ein. Diese Aufnahme von Lösungsmittel bedingt eine von Material zu Material unterschiedlich starke Quellung und damit eine über die ursprünglich vorhandenen Gegenionen hinausgehende Aufnahme von gelöstem Stoff innerhalb dieser "Poren" oder Kanäle. Als Poren bezeichnet man Zwischenräume im Maschenwerk des Austauschergerüsts ohne hierbei eine geometrische Form anzugeben. Denn nur bei einigen mineralischen Austau-

schermaterialien findet man Kanäle mit einheitlichem Querschnitt, während das Gerüst der meisten anderen Austauscher dem Gerüst eines drei-dimensionalen, regellosen Netzwerkes gleicht.

1.) Das Ionenaustausch-Gleichgewicht.

Wie die auf Seite 3 aufgezeichneten Gleichungen schon andeuten, ist der Ionenaustausch ein reversibler Vorgang und so hängt es nicht zuletzt von der Lage des Gleichgewichtes ab, ob ein zum Ionenaustausch befähigtes Material in der Praxis Verwendung finden kann.

Das Ionenaustausch-Gleichgewicht kann folgendermaßen veranschaulicht werden: Ein Ionenaustauscher, der nur Ionen der Sorte A enthält befinde sich in einer Lösung, die nur Gegenionen der Sorte B enthalte. Anfangs werden jetzt nur Ionen A in die Lösung und Ionen B in den Austauscher wandern. Nach einiger Zeit stellt sich ein Gleichgewicht ein, d.h. im Austauscher und in der Lösung sind nun beide Ionensorten in einem bestimmten Mengenverhältnis vorhanden.

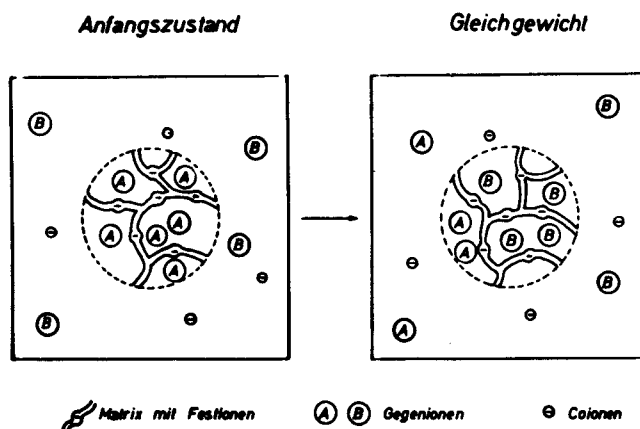


Abbildung 1

Ionenaustausch mit einer Lösung (schematisch)

Bei der Einstellung dieses Ionenaustausch-Gleichgewichtes spielt der Diffusionsvorgang eine sehr wichtige Rolle, dessen Geschwindigkeit von der Beweglichkeit der Gegenionen abhängt. Auf diese Diffusionsvorgänge wird bei der kinetischen Betrachtung des Ionenaustauschervorganges auf Seite 10 näher eingegangen.

2.) Die Ionenaustausch-Kapazität

Zur Charakterisierung eines Ionenaustauschermaterials dient vor allem die Kapazität. Sie gibt den Gehalt eines Austauschers an austauschfähigen Gegenionen an und ist definiert als die Menge in Millivalenten eines Gegenions, die von einem Gramm eines Austauschermaterials in der H^+ -Form (d.h. die Gegenionen im Austauscher sind H^+ -Ionen) ausgetauscht werden können.

Kapazität: $K = mval/g$

Diese Kapazität bedeutet eine Materialkonstante. Es müssen aber stets Angaben über die Art der Bestimmung gemacht werden, denn die wie oben definierte Kapazität ist von den Versuchsbedingungen und hierbei wieder besonders von dem pH-Wert der Lösung abhängig. Die Kapazität ist jedoch nicht unmittelbar eine Funktion des pH-Wertes, sondern hängt auch von der Konzentration und der Art der Gegenionen ab.

Definitionsgemäss unterscheidet man zwischen drei Arten von Kapazitäten (7):

1. der Arbeitskapazität Q
2. der Sättigungs- oder Durchbruchskapazität Q_s
3. der Gesamtkapazität Q_t

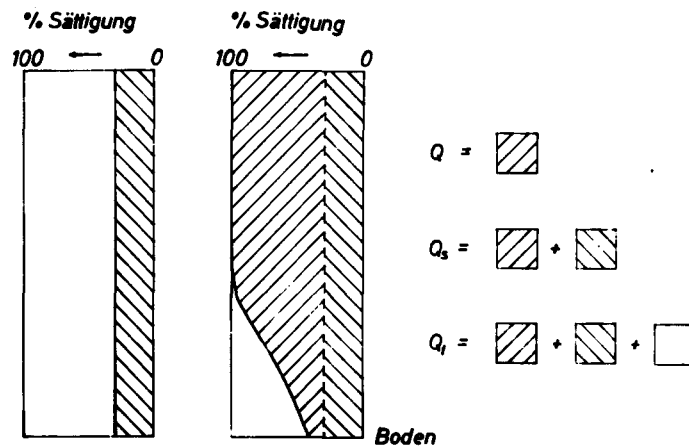


Abbildung 2

Beziehung zwischen den Kapazitäten in einer regenerierten und beladenen Austauschersäule

Aus dem schematischen Bild geht deutlich der Unterschied zwischen den Arten der Kapazitäten hervor. So ist die Arbeitskapazität, wie sie bei chemischen Operationen mit einer Austauschersäule zur Verfügung steht, stets kleiner als die durch Titration ermittelte Gesamtkapazität. Die Arbeits- oder auch Nutzkapazität bezieht sich nur auf denjenigen Bruchteil der Gesamtkapazität, der in einer Austauschersäule unter den jeweiligen Betriebsbedingungen genutzt werden kann. Damit ist die Arbeitskapazität keine Materialkonstante mehr, sondern hängt von der Grösse der Anlage und den Arbeitsbedingungen ab.

Ionenaustauscher sind Polyelektrolyt - Gele, die mit H^+ -Ionen beladen Kationen-Austauscher- und mit OH^- -Ionen beladen Anionen-Austauschereigenschaften besitzen. In wässriger Lösung vermögen diese Ionen zu dissoziieren und verhalten sich dann ähnlich wie gelöste Säuren oder Basen. Sie können mit gewöhnlichen Säuren bzw. Basen titriert werden, wobei der Austauscher selbst zwar unlöslich bleibt, sich jedoch mit der Lösung ins Gleichgewicht

setzt. Das Fortschreiten der Neutralisation kann durch Messung des pH-Wertes in der Lösung verfolgt werden. Mit der Aufnahme einer solchen pH-Titrationskurve erhält man Auskunft über die Zahl der austauschbaren Gruppen und somit ein Mittel zur Kennzeichnung des Austauschermaterials.

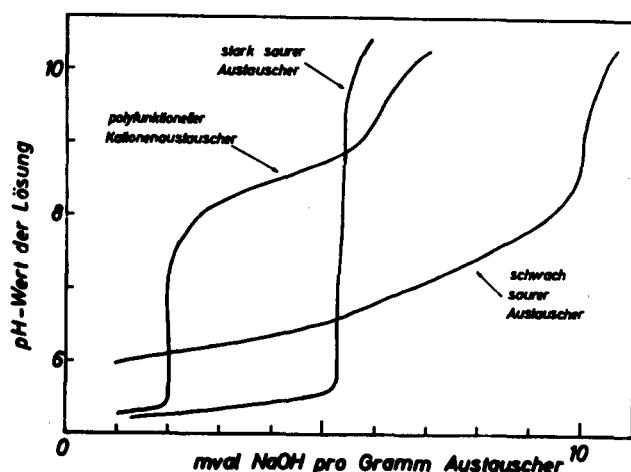


Abbildung 3

pH-Titrationskurven verschiedener Austauscher

In der Abbildung 3 sind die Verläufe der pH-Titrationskurven von drei verschiedenen Austauschern (polyfunktionell, schwach sauer, stark sauer) graphisch dargestellt worden. Ähnlich einer gelösten Säure kann aus dem Verbrauch an Lauge bei der Titration bis zum steilen Anstieg des pH-Wertes die Zahl der Säureäquivalente und damit die Kapazität des Austauschers berechnet werden.

3.) Der Verteilungskoeffizient, K_D -Wert

Eine weitere für den Ionenaustauscher charakteristische Grösse ist der K_D -Wert. Dieser gibt an, wie sich ein gelöstes Gegenion zwischen der flüssigen- und der festen Phase (Austauschermaterial)

verteilt. Der K_D -Wert ist definiert als das Verhältnis der Konzentrationen (in Millivalenten) in einem Milliliter der wässrigen- und einem Gramm der festen Phase.

$$K_D = \frac{\text{mval/g AT}}{\text{mval/ml}_{\text{Lösung}}}$$

Die K_D -Werte sind abhängig von der Ionenkonzentration und dem pH-Wert.

4.) Der Selektivitätskoeffizient, K_S -Wert

Für mehrere Ionensorten kann man nun die K_D -Werte bestimmen und erhält aus deren Verhältnis zueinander eine Aussage darüber, welches Ion unter den gegebenen Versuchsbedingungen bevorzugt ausgetauscht wird. Man bezeichnet den Quotienten dieser beiden K_D -Werte als den Selektivitätskoeffizienten. So gilt z.B. für die Ionensorten A^+ und B^+ die Beziehung:

$$K_S \frac{A^+}{B^+} = \frac{K_D A^+}{K_D B^+}$$

Ist dieser Koeffizient >1 , so wird das Ion A^+ gegenüber B^+ von dem Austauschermaterial bevorzugt ausgetauscht, ist der Koeffizient <1 , so wird das Ion B^+ gegenüber A^+ bevorzugt aufgenommen, bei $K_S = 1$ ist keine Selektivität des Austauschers für diese Ionensorten vorhanden (8).

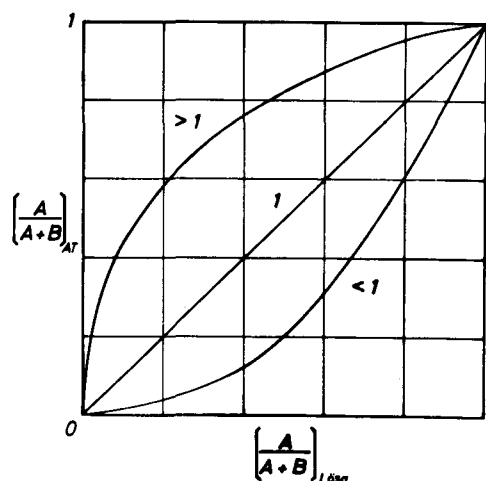


Abbildung 4

Graphische Darstellung der Selektivitätsverhältnisse
bei Ionenaustauschreaktionen

5.) Austauschertypen

a.) Mineralische Austauscher:

Die in der Natur vorkommenden mineralischen Ionenaustauscher sind in der Regel kristalline Silikate, sie besitzen ein festes Gitter mit einem Ladungsüberschuß. Zu den Silikaten mit Raumnetzstruktur, in deren Silikat-Gitter ein Teil der Si^{4+} -Ionen durch Al^{3+} -Ionen ersetzt ist, gehören als wichtigste Vertreter die **Z e o l i t h e**, zu denen neben anderen **A n a l c i m**, $Na(Si_2AlO_6) \cdot 2 H_2O$, **C h a b a s i t**, $(Ca, Na) (Si_2AlO_6)_2 \cdot 6H_2O$; **H e u l a n d i t**, $Ca(Si_3AlO_8)_2 \cdot 5 H_2O$ und **N a t r o l i t h**, $Na_2(Si_3Al_2O_{10}) \cdot 2 H_2O$ gehören.

Die pro Al-Atom fehlende positive Ladung wird hier durch Alkali- oder Erdalkali-Ionen ausgeglichen, die im Gitter an keinem bestimmten Platz fixiert sind, sondern in den Kanälen des Raumnetzes "vagabundieren". Sie sind es, die gegen andere Kationen ausgetauscht werden können.

Als ein anderes Alumosilikat wäre M o n t m o r i l l o n i t , mit einer lockeren, quellbaren Schichtstruktur zu nennen. Das Gegenion sitzt hier zwischen den Schichtebenen.

Demgegenüber besitzen die G l a u k o n i t e (Grünsande) als Eisenalumosilikate mit einem Kalium-Gehalt ein recht engmaschiges und starres Gitter. Der Kationenaustausch kann daher hier nur an der Kristalloberfläche stattfinden.

b.) Synthetische anorganische Austauscher:

Hier sind an erster Stelle die P e r m u t i t e zu nennen, die man - je nach Herstellungsart - in Schmelz- und Gel- Permutite unterteilt (9). Diese Materialien finden heute in der Industrie jedoch kaum noch Verwendung. Als synthetische anorganische Anionen-Austauscher wurden unter besonderen Bedingungen hergestellte Oxydhydrat-Gele des Aluminiums, Eisens und kürzlich vom Zirkonium (10) entwickelt. Mit Erfolg wurden auch Kationen-Austauscher durch Fällung von Zirkonium (IV) aus Oxydchlorid-Lösungen mit Phosphationen (11) oder Wolframationen (12) und Molybdationen (13) hergestellt, die sich besonders durch hohe Kapazitäten und Selektivitätseigenschaften, wie auch gute Strahlenresistenz auszeichnen.

Da sich die hier vorliegende Arbeit ausschließlich mit mineralischen und synthetischen anorganischen Ionenaustauschermaterialien befaßt, soll nicht weiter auf die im Labor meist verwendeten Typen, d.h. die Austauscher auf Kunstharz- und auf Kohlebasis sowie auf die flüssigen Ionenaustauscher eingegangen werden. Von den zuletzt genannten Arten sind besonders die Austauscher auf Kunstharzbasis weitgehend und systematisch untersucht worden. Erwähnung soll auch finden, daß die flüssi-

gen Austauscher, das sind in organischen Lösungsmitteln gelöste, dissoziationsfähige Verbindungen (in der Regel Amine), für den Ionenaustausch im kontinuierlichen Gegenstromverfahren (14) Bedeutung erlangt haben.

6.) Die Kinetik des Ionenaustausches

Zur Charakterisierung ist von großer Bedeutung die Geschwindigkeit, mit der ein Ionenaustausch-Gleichgewicht erreicht wird. Ist das Austauschverhältnis niedrig, so wird zur Erlangung des Gleichgewichtes zwischen dem Austauscher und der Lösung eine relativ lange Zeitspanne benötigt. Bei Säulenversuchen würde dies bedeuten, daß ein langsamer Durchfluß gewählt werden muß.

Bei der Austauschreaktion:



können fünf Schritte beobachtet werden:

1. Die Diffusion des Ions B^+ durch die Lösung auf das Austauscherteilchen
2. Die Diffusion durch das Austauscherteilchen zu den Austauschplätzen
3. Die Verdrängung des Ions A^+ durch das Ion B^+ auf dem Austauscherplatz
4. Die Diffusion des Ions A^+ durch das Austauscherteilchen zu der Lösung
5. Die Diffusion von A^+ -Ionen von der Oberfläche des Austauscherteilchens weg in die umgebende Lösung.

Die einzelnen Schritte ereignen sich natürlich praktisch gleichzeitig. Da man im allgemeinen annehmen muß, daß während des Ionenaustausches die Elektroneutralität im Austauscher und in

der Lösung erhalten bleibt, sind die Schritte 1. + 5., sowie 2. + 4. eng miteinander verbunden. Tatsächlich wären dann nur drei Schritte Ausschlaggebend:

- a. Die Diffusion von B^+ -Ionen auf die Oberfläche des Austauscherteilchens und die gleichzeitige Diffusion von A^+ -Ionen von der Oberfläche weg
- b. Die Diffusion von B^+ -Ionen durch die Struktur des Austauschers zu den Austauschplätzen hin und die gleichzeitige entgegengesetzte Diffusion von A^+ -Ionen von diesen Austauschplätzen in die Lösung
- c. Die Verdrängung des Ions A^+ von B^+ -Ionen auf den Austauscherplätzen.

Obwohl alle diese Schritte gleichzeitig geschehen, kann deren Geschwindigkeit kontrolliert werden. Denn die Gesamt-Austausch-Geschwindigkeit hängt von der Geschwindigkeit des Schrittes ab, der der langsamste ist.

Bisher ist noch kein Fall bekannt, bei dem der chemische Prozeß (c.) die Geschwindigkeit bestimmt. Das bedeutet, daß die Gesamt-Austausch-Geschwindigkeit normalerweise von Schritt (a.) oder (b.) bestimmt wird.

Die Geschwindigkeit des Prozesses (a.) wird von dem Grad der Durchmischung der äußeren Lösung abhängen. Wenn die Austauscher teilchen in der Lösung gerührt werden, oder wenn man die Lösung durch die Austauscherteilchen in einer Säule hindurchfließen läßt, so erzielt man im Hauptteil der Lösung eine gute Durchmischung. Aus hydrodynamischen Gründen aber wird die Durchmischung in der Nähe der Austauscheroberfläche unvollständig sein. Die Hydrodynamik des Mischungsvorganges ist kom-

plex, aber angenähert kann man die Hauptmenge der Lösung als genügend durchmischt betrachten, während man bei den Austauscherteilchen einen sie umgebenden Film annimmt, der vollkommen undurchmischt bleibt. Die Dicke des Filmes (δ) ist von der Intensität der Durchmischung abhängig, sie liegt im allgemeinen bei 10^{-2} bis 10^{-3} cm (15). Nimmt man an, daß die Hauptmenge der Lösung vollkommen durchmischt ist, so wird der Prozeß (a.) von der Diffusion der Ionen durch den Oberflächenfilm abhängen. Diesen Prozeß bezeichnet man daher gewöhnlich als "F i l m - Diffusion". Diese Vorstellung eines dünnen Filmes mit unbewegter Flüssigkeit wurde zuerst von NERNST (16) eingeführt und wird seither als Nernst-Film oder Nernst'sche Diffusionsschicht bezeichnet. Die Geschwindigkeit der Film-Diffusion wächst mit:

- i) Verkleinerung der Dicke (δ) des Nernst-Filmes durch stärkeres Rühren der Lösung um den Austauscher
- ii) Steigerung der Konzentration des auszutauschenden Ions in der Lösung
- iii) Verkleinerung der Teilchengröße des Austauschers, d.h. Vergrößerung der Oberfläche, oder
- iv) Temperatursteigerung

Prozeß (b.), der die Diffusion der Ionen durch die Struktur des Austauschers einschließt, wird gewöhnlich als "T e i l c h e n - Diffusion" bezeichnet. Wenn die Geschwindigkeit der Film-Diffusion genügend groß ist, so ist die Oberfläche der Austauscherteilchen im Gleichgewicht mit der sie umgebenden Lösung und die Geschwindigkeit der Teilchen-Diffusion wird allein durch die Bedingungen innerhalb der Austauscherteilchen bestimmt.

Die Geschwindigkeit der Teilchendiffusion wächst daher durch:

- i) Anwachsen der Zahl der Kanäle in den Austauscherteilchen,
(bei Harz-Austauschern bedeutet das eine Zunahme des Vernetzungsgrades)
- ii) Verkleinerung der Teilchengröße des Austauschers
- iii) Temperatursteigerung

Die bei den zwei Prozessen stattfindenden Schritte sind in der Abbildung 5 veranschaulicht.

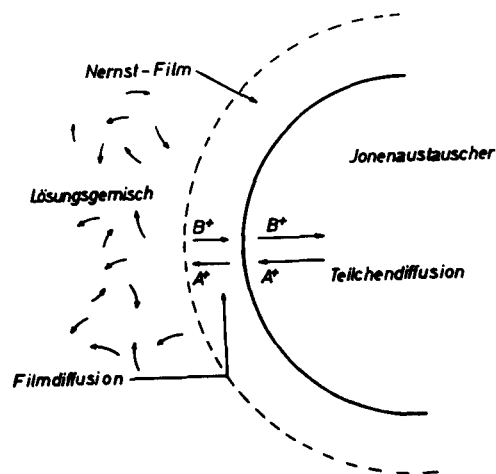


Abbildung 5

Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge
am Austauscher

Studien über die Ionenaustauscher-Kinetik haben gezeigt (17)-
(18), daß die Natur des die Geschwindigkeit kontrollierenden
Schrittes von der Wirksamkeit der Diffusions-Koeffizienten be-
stimmt wird, der Filmdicke und der Teilchengröße. BOYD,
ADAMSON und MYERS (17) zeigten, daß bei einem gegebenen System
die Bedingungen, unter denen Film- oder Teilchendiffusion die
Geschwindigkeit des Austausches bestimmt, durch das Verhältnis:

$$\frac{\pi^2 \cdot D_x \cdot \delta \cdot k}{3D_s \cdot r}$$

bestimmt wird.

Hierbei sind D_x und D_s die Diffusionskoeffizienten im Austauscher bzw. in der Lösung. r ist der Teilchenradius des Austauschers, δ die Dicke der Diffusionsschicht (Nernstfilm) und $k = (B_X^+) / (B_S^+)$, (B_X^+ und B_S^+ sind die Konzentrationen im Gleichgewicht)). Wenn dieses Verhältnis ≤ 1 ist, so ist Teilchendiffusion, wenn es > 1 ist, dann ist Filmdiffusion der, die Geschwindigkeit des Austausches, bestimmende Schritt.

Methoden zur direkten experimentellen Prüfung auf Film- oder Gelkinetik sind vor allem von D. REICHENBERG (19) und T.R.E. KRESSMANN (20) entwickelt worden.

Die Zeitgesetze für den Austausch (17) lassen sich wie folgt schreiben:

$$\ln(1 - U) = -k_F \cdot t \quad \text{für Film-Kinetik, und}$$

$$U = k_g(t)^{1/2} \quad \text{für Gel-Kinetik, und kleine Werte von } t.$$

Hierbei ist $U = Q_B/Q$ der erreichte Bruchteil der Beladung des Austauschers mit dem Ion B; k_F und k_g sind Konstanten. Liegt Film-Kinetik vor, so muß die Auftragung von $\ln(1 - U)$ gegen t eine Gerade ergeben, während bei Gel-Kinetik die Auftragung von U gegen \sqrt{t} eine Kurve ergibt, die für kleine Werte von t gerade verläuft und dann abbiegt. Experimentell ermittelte Wertepaare von U und t erlauben somit eine Unterscheidung zwischen Gel-Kinetik und Film-Kinetik, trägt man sie in diesen Diagrammen auf.

II.) Aufgabenstellung

Infolge der für organische Harzionenaustauscher gesetzten Anwendungsgrenzen, die bei hoher Temperatur und Strahlenbelastung > 8 Röntgen (21), vermutlich durch Hydrolyse der funktionellen Gruppen, Kettenaufspaltung und Änderung des Vernetzungsgrades bedingt sind (22), untersuchten KRAUS und Mitarbeiter (10 - 13) und AMPHLETT und Mitarbeiter (23 - 26) anorganische Ionenaustauscher, die als Verbindungen des Zirkon mit Elementen der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems bekannt sind.

Diese und andere Materialien, wie z.B. das von SMIT (27, 28) untersuchte $(\text{NH}_4)_3 \text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4$, werden der Forderung nach höherer Temperatur- und Strahlenresistenz weitgehend gerecht.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur systematischen Untersuchung dieser neuen Ionenaustauschermaterialien zu liefern. Auch sollen weitere natürliche Austauscher, wie die Tiefseesedimente "Pelagic Clay" und Mangan - Knollen ("manganese nodules"), zwei Montmorillonite verschiedener Provenienz und ein Grünsand, sowie als weiteres synthetisches, anorganisches Austauschermaterial, ein synthetisches Ultramarinprodukt auf ihre Ionenaustauschereigenschaften untersucht werden.

III.) Arbeitsmethoden

1.) Kapazitätsbestimmungen und pH - Titrationskurve

Wie bereits auf Seite 5 dargelegt wurde, versteht man unter der Kapazität eines Ionenaustauschers ein quantitatives Maß für seine Aufnahmefähigkeit austauschfähiger Gegenionen. In der vorliegenden Arbeit wurden vorwiegend Kationenaustauschereigenschaften untersucht. Eine bequeme Methode die Zahl der zum Kationenaustausch befähigten Gruppen zu bestimmen, besteht in folgendem (29) :

Annähernd 5 g werden zur Umwandlung in die H^+ -Form in einen Schütteltrichter gegeben und mit 1 Liter 1 m - HNO_3 (oder HCl) geschüttelt, nach Trennung der Phasen und Nachwaschen der festen Substanz mit destilliertem Wasser bis zur restlosen Entfernung der überschüssigen Säure, wird die Substanz getrocknet.

Die Trocknung der Zirkon-Verbindungen wurde bei Zimmertemperatur vorgenommen, da, wie Amphlett und Mitarbeiter (24) zeigen konnten, bei höheren Temperaturen ein gewisser Kapazitätsverlust eintritt, der durch bei $150^\circ C$ irreversibel werdenden Wasserverlust und Kondensation saurer Phosphatgruppen (am Zirkonphosphat) zu einer P-O-P -Struktur und weiterer Vernetzung verursacht wird.

Ein Gramm der so präparierten Substanz wird in einem 250 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und mit genau 200 ml eingestellter 0,1 n NaOH in 5%iger NaCl-Lösung versetzt. Nach Stehen über Nacht, werden Proben von 50 ml der Lösung mit 0,1 n HCl gegen Phenolphthalein zurücktitriert. Die restlichen 4 g werden zur Wassergehaltsbestimmung benutzt (Trocknen über Nacht bei $110^\circ C$). Die Kationenaustauscher-Kapazität wird wie folgt berechnet:

$$\frac{(200 \times n \text{ NaOH}) - 4 (\text{ml Säure} \times n \text{ Säure})}{\text{Einwaage d. Probe} \times \% \text{ Trockensubst.} / 100} = \frac{\text{mval KAT-Kapazität}}{\text{Gramm } H^+ \text{-Form}_{\text{trocken}}}$$

Die so ermittelte Kapazität ist die Gesamtkapazität des Austauschers in der H^+ -Form.

Bei der pH-Titration wird der mit H^+ -Ionen beladene Austauscher mit Lauge versetzt. Die "direkte" Titrationskurve gibt den pH-Wert der wässrigen Phase, die sich mit dem Austauscher im Gleichgewicht befindet, als Funktion der pro Gewichtseinheit des Austauschers zugesetzten Menge Lauge in Millivalenten an.

Geeignet ist das folgende Verfahren (30): Es werden eine Reihe von Proben des vollständig mit H^+ -Ionen beladenen und gewaschenen Austauschers (in der Regel 100 mg) in trockene Reagensgläser eingewogen und mit 12 ml Lauge (Konzentrationen von 0 - 10 mval/g) versetzt. Zur Einstellung eines konstanten Endwertes der Wasserstoffionenkonzentration, wurden die Proben 15 Stunden lang geschüttelt. Gegen die pro Gewichtseinheit des Austauschers zugesetzten Äquivalente Lauge aufgetragen, liefern die pH-Werte der verschiedenen Ansätze die Titrationskurve.

Aus dem Verlauf einer so ermittelten Titrationskurve ist es möglich, die Gesamtkapazität zu ermitteln. Mit der von Probe zu Probe vorhandenen Erhöhung der Konzentration von Na^+ - und OH^- -Ionen in der Lösung, schreitet der Austausch $H^+ \rightleftharpoons Na^+$ weiter fort.

Wenn der Austauscher praktisch vollständig mit Na^+ -Ionen beladen ist, steigt der pH-Wert steil an. Aus dem Verbrauch an Lauge bis zu diesem Augenblick kann die Gesamtkapazität abgelesen werden.

2.) Bestimmung des K_D -Wertes

Die Verteilungskoeffizienten (K_D -Werte), ausgedrückt durch das Verhältnis des entsprechenden Ions in Millivalenten pro Gramm Austauscher, zu Millivalenten des Ions in 1 ml Lösung, wurden in Schüttel(batch) - Versuchen bestimmt. Hierzu wurde eine einge-

wogene Menge Austauscher (200 mg) mit 10 ml 0,1 n NH_4NO_3 -Lösung, die 10^{-3} bis 10^{-4} mval des zu untersuchenden Ions und Spurenkonzentrationen eines entsprechenden Radioisotops enthielten, 15 Stunden lang (über Nacht) bis zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Nach Phasentrennung durch Filtration über Membranfilter oder Zentrifugieren wurde die in der wässrigen Phase nach Gleichgewichtseinstellung verbleibende Radioaktivität mit einem Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr gemessen. Aus der Differenz des vor und nach Gleichgewichtseinstellung in der wässrigen Phase befindlichen Leitisotops, ergibt sich die vom Austauscher aufgenommene Menge des eingesetzten Elementes.

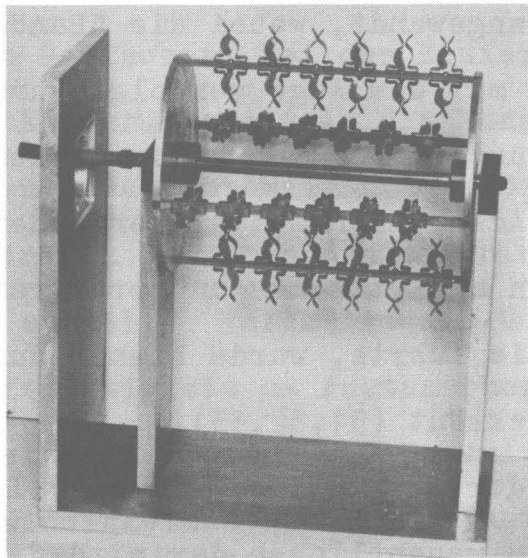


Abbildung 6

Schüttelvorrichtung, wie sie in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde

Es wurden z.B. 200 mg Austauscher in 10 ml 0,1 n NH_4NO_3 mit $1 \cdot 10^{-4}$ mval Na^+ -Ionen und ^{22}Na als Leitisotop (= 1600 I/M gemessen im Flüssigkeitszählrohr) zur Gleichgewichtseinstellung geschüttelt. Nach Gleichgewichtseinstellung und Phasentrennung wurden in der wässrigen Phase noch 320 I/M im Flüssigkeitszählrohr (Volumen = 10 ml) gezählt. Hieraus errechnet sich der Verteilungs-

koeffizient (K_D -Wert) für Na^+ in 0,1 n NH_4NO_3 an dem eingesetzten Austauscher wie folgt:

$$\begin{aligned} 1600 \text{ I/M} &= 1 \cdot 10^{-4} \text{ mval Na}^+ / 10 \text{ ml} \\ 320 \text{ I/M} &= 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ mval Na}^+ / 10 \text{ ml} \\ &= 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mval Na}^+ / 200 \text{ mg Austauscher} \end{aligned}$$

$$\text{Verteilungskoeffizient } K_D = \frac{4 \cdot 10^{-4} \text{ mval Na}^+ / \text{g AT}}{0,02 \cdot 10^{-4} \text{ mval Na}^+ / \text{ml Lösung}} = \underline{\underline{200}}$$

3.) Säulentrennversuche und deren Anordnung

Das Verfahren der Säulenchromatographie wurde zuerst an Aluminiumoxyd, Kieselgur, Aktivkohle und anderen Adsorptionsmitteln zur Trennung farbiger Stoffe angewandt, wobei die "Banden" bei ihrer Wanderung durch die Säule mit dem Auge verfolgt wurden. Bei der Abwandlung zur Ionenaustausch-Chromatographie wurden Ionenaustauscher statt der üblichen Adsorptionsmittel verwendet. Diese Methode, die zu beachtlichen analytischen und präparativen Erfolgen in der anorganischen Chemie führte, wurde bisher durch die Trennung der Seltenen Erden gekrönt (31,32,33).

Der Unterschied zwischen der Adsorptions- und der Ionenaustausch-Chromatographie besteht im wesentlichen darin, daß im ersten Falle Moleküle adsorbiert werden (ungefähr einer Langmuir- oder Freundlich'schen- Adsorptionsisotherme folgend), während die Ionenaustauschchromatographie auf einem stöchiometrischen Austausch von Ionen beruht. Dadurch bedingt, können im ersten Fall die Stoffe mit reinem Lösungsmittel desorbiert und eluiert werden, während im zweiten, ein Elektrolyt als Eluierungsmittel benutzt werden muß, um die Gegenionen auszuwaschen. Wie allerdings schon weiter oben erwähnt wurde, läßt sich zwischen beiden Arten

von Chromatographie kaum eine scharfe Grenze ziehen, denn die üblichen Adsorptionsmittel wirken in gewissem Grade auch als Ionenaustauscher, während andererseits an Ionenaustauschern eine Adsorption und in manchen Fällen eine Hydrolyse dem eigentlichen Ionenaustausch überlagert sein kann.

Die Elutionschromatographie, wie sie in der vorliegenden Arbeit für Trennungen hauptsächlich angewandt wurde, soll im folgenden kurz gekennzeichnet werden: Ein Gemisch von drei Gegenionen B, C und D wird am Kopf einer mit A beladenen Austauschersäule aufgegeben. Als Eluierungsmittel dient eine Lösung AY. Die Reihenfolge der Selektivität sei $A < B < C < D$, das eluierende Gegenion A wird also weniger fest am Austauscher gebunden als die Gegenionen des zu trennenden Gemisches. Bei der Eluierung überholen daher die Ionen A des Eluierungsmittels die Ionen der Mischung und schließlich, durch den Zusatz ständig neuer Lösung AY, werden dann alle Ionen B, C, D in den obersten Schichten der Packung durch A ersetzt. B wird dabei schneller verdrängt als C und dann D. Die Unterschiede in der Haftfestigkeit am Austauscher führen dazu, daß sich die Mischung in einzelne Bande B, C, D aufteilt, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durch die Austauscherpackung wandern und sich dabei weiter verschärfen. Diese Auftrennung des Gemisches beruht auf der Selektivität des Austauschers, d.h. der Lage der Austauschgleichgewichte. Um der Einstellung des Austauschgleichgewichtes in den einzelnen Schichten der Säule möglichst nahe zu kommen, darf die Wanderungsgeschwindigkeit der Banden durch die Säule nicht zu groß sein, während die Austauschgeschwindigkeit eine möglichst hohe sein soll.

Nacheinander erscheinen dann im Ablauf der Säule die Banden B, C und D auf einem Untergrund von A. Um eine unnötig große Streckung

und zu große Abstände zwischen den Banden zu vermeiden, ändert man im Verlauf der Trennung der verschiedenen Ionen stufenweise die Zusammensetzung der Eluierflüssigkeit, z.B. durch Erhöhung der Ionen-Konzentration.

Für das Arbeiten im Laboratorium wurden von O.SAMUELSON (34) Ionenaustauschersäulen vorgeschlagen. In der vorliegenden Arbeit wurde die in Abbildung 7 mit "A" bezeichnete Vorrichtung verwendet, die einen Wechsel des, die Eluierungsflüssigkeit enthaltenden, Vorratsbehälters erlaubt. Auch ist hierbei der Weg des Eluates vom Verlassen des Austauschermaterials bis zur fraktionierten Sammlung und Messung, der die einzelnen Banden markierenden Radioaktivität, verkürzt, um eine mögliche Rückdurchmischung der getrennten Ionen durch Diffusion zu vermeiden.

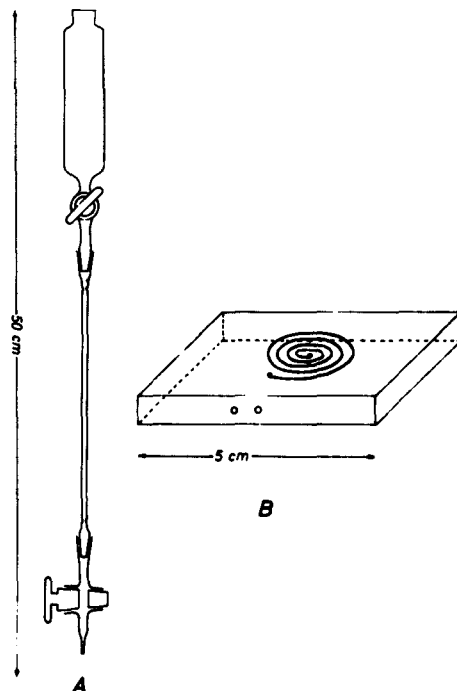


Abbildung 7

A: Ionenaustauschersäule

B: Zählspirale zur kontinuierlichen Aktivitätsmessung im Durchfluß

Im einzelnen wurde bei den Säulentrennversuchen so verfahren, daß die zu trennenden Ionen, mit Leitisotopen markiert, auf die Ionenaustauschersäule gegeben wurden. Nach Adsorption wurde mit destilliertem Wasser nachgewaschen und anschließend, durch Aufgabe der Eluierungsflüssigkeit die Eluierung eingeleitet. So wurde zunächst das weniger stark am Austauscher haftende Ion (kleiner K_D -Wert) eluiert und in Fraktionen zu 0,5 ml bis 1 ml mit einem Fraktions-sammler aufgefangen. Nach vollständiger Eluierung dieser Ionensorte wurde das Eluierungsmittel gewechselt, d.h. die Konzentration der zur Eluierung benutzten Ammoniumchlorid-Lösung wurde erhöht und damit die zweite Ionensorte (höherer K_D -Wert) eluiert. Die Eluierungsmittel und deren geeigneten Konzentrationen wurden empirisch ermittelt.

Neben der oben angeführten fraktionierten Sammlung des Eluates mit anschließender Messung der Radioaktivität, des in Tracermenge zugesetzten Leitisotops mit Hilfe eines Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohres, wurde eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Messung der im Eluat vorhandenen Radioaktivität verwendet. Diese Zähl-schnecke, wie sie bereits von KETELLE und BOYD (31) benutzt wurde, ist mit "B" bezeichnet in der Abbildung 7 dargestellt worden.

In eine Plexiglasscheibe, 5 cm x 5 cm x 1 cm, wurde eine schneckenförmige Vertiefung, 1,5 mm breit und 1 mm tief eingraviert. Abgedeckt wurde mit einer selbstklebenden Tesafilm-Folie, Flächen-gewicht: 0,01 mg/cm². Durch einen geeigneten Zu- und Abfluß wurde durch diese Schnecke das Eluat geleitet, dessen Radioaktivität mit einem über der Zähl-schnecke befindlichen Geiger-Müller - Endfensterzählrohr kontinuierlich gemessen werden konnte. Die gemessenen Impulse wurden auf einen Schreiber übertragen, so erhält man sofort eine graphische Aufzeichnung der Eluierungskurve.

IV.) Experimentelles
=====

1.) Ursprung und Darstellung der untersuchten

Austauschermaterialien

A) Natürliche anorganische Ionenaustauscher

In Tabelle 1 sind die hier untersuchten Materialien zusammengestellt, die in der Natur vorkommen und Ionenaustauschereigenschaften besitzen.

Tabelle 1

Material	Herkunft	Beschaffenheit
Montmorillonit	Unterrupsroth-Hessen, (Dr.F.Kranz,Bonn)	weiße, schwach rosafarbene und leicht schmierige Substanz. Quillt in Wasser und Elektrolytlösungen stark auf.
Montmorillonit	Upton-Wyoming, USA (Dr.F.Kranz,Bonn)	hellgraue, leicht schmierige Substanz. Quillt in Wasser und Elektrolytlösungen stark auf.
Glaukonit	Aachen-Rheinland (Dr.F.Kranz,Bonn)	sandiges Material mit grünen und sandfarbenen Gemengteilen.
Pelagic Clay DWBG 52 und 49	Südpazifik, Breite: 40° 36', Länge: 132° 0' W 98° Tiefe: 5170u.4350m Scripps Inst. of Oceanograph.,La- Jolla,Calif. USA	ein Tiefseesediment, uneinheitlich hell-bis dunkelbrauner Ton
Manganese- nodules	Süd Pazifik S.J.S. - Probe DWDH 16	ein hauptsächlich aus Mangan- u. Eisenoxyd bestehendes Braunstein- sediment.

B) Synthetische anorganische Ionenaustauscher und ihre Darstellung

a) Zirkon-Phosphat (ZP)

Diese Verbindung wird durch Eintragen von Orthophosphationen (H_3PO_4) in eine 1 n HCl - saure ZrOCl_2 -Lösung als gelatinöser, weißer Niederschlag erhalten. Von E. MERZ (35) wurde für einige Kationen die Abhängigkeit der Austauscherkapazitäten von der zur Fällung angebotenen Phosphatmenge untersucht. Hierbei zeigte sich eine mittlere Zunahme der Austauscherkapazitäten von 1 mval/g Adsorbens bei Fällung mit der , der Formel $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$ entsprechenden, theoretischen Menge Phosphat, bis zu 2,9 mval/g Adsorbens bei Fällung mit 100%igem Phosphatüberschuß. So wurde in der vorliegenden Arbeit stets mit 100%igem Überschuß an Phosphat für die ZP-Austauscher-Darstellung gearbeitet.

Um ein gelartiges Produkt zu erhalten ist es nach AMPHLETT (24) von Wichtigkeit, die Fällung möglichst rasch und unter Rühren durchzuführen. Auch soll die Fällungstemperatur nicht viel höher als 50°C sein und die Konzentration der zur Fällung benutzten Phosphorsäure nicht über 10-Volumenprozent liegen, da sonst weniger klare Gele erhalten werden, was vermutlich auf Dehydratation durch die Säure zurückzuführen ist. Es sind daher Zimmertemperatur und eine mässig konzentrierte Säure für die Fällung vorzuziehen.

Die Verbindung wurde wie folgt dargestellt: Zu einer Lösung von 11 ml 85%iger H_3PO_4 in 175 ml Wasser von Zimmertemperatur, wurde unter Rühren in schnellem Fluß eine Lösung von 20 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in 200 ml 1 n HCl, gegeben. Molverhältnis P : Zr = 2,66. Die hierbei erhaltene gelige, weiße Fällung wurde für weitere 30 Minuten gerührt, mehrere Male unter Dekantieren mit viel destilliertem Wasser (ca. 5 Liter) gewaschen und dann abgesaugt. Der Niederschlag

wurde bei Zimmertemperatur getrocknet.

Ebenso wie die oben genannten Bedingungen ist die Trocknungstemperatur von Bedeutung für die Kapazität des Austauschermaterials, da sich mit ansteigender Trocknungstemperatur Kapazitätsverluste und Eigenschaftsänderungen bemerkbar machen (36).

Nach 2 - 3 Tagen war das jetzt glasige Produkt lufttrocken und wurde in ein Becherglas mit Wasser gegeben, wobei es in kleine und kleinste Partikel zersprang ("breakdown"). Gegebenenfalls wurde im Mörser noch weiter zerkleinert und anschließend in einzelne definierte Korngrößen gesiebt. Ein Produkt mit gleichen Eigenschaften läßt sich aus $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ herstellen.

b) Zirkon-Wolframat (ZW)

Die Darstellung erfolgte hier nach einer von CROUCH und Mitarbeitern (37) angegebenen Vorschrift: 20g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ werden in 100ml Wasser gelöst und mit einem Tropfen konz. HCl angesäuert. In einem zweiten Becherglas werden 100 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml Wasser gelöst und der pH-Wert der Lösung, die heftig gerührt wird, mit 6 n HCl auf 1,2 eingestellt. Molverhältnis W : Zr = 4,9. In einem ständigen Strom (30 sec.) wird die Zirkonsalz-Lösung unter heftigem Rühren in die Wolframat-Lösung gegeben. Es wird noch weitere 30 Minuten gerührt. Dann wird der Niederschlag auf einer Porzellannutsche abgesaugt und anschließend mit 3 m NH_4Cl -, dann mit 0,01 m NH_4Cl -Lösung gewaschen.

Das Material wurde bei Zimmertemperatur getrocknet und anschließend - wie das Zirkon-Phosphat - weiterbehandelt.

c) Zirkon-Molybdat (ZM)

Die Herstellung dieser Verbindung (38) wurde durch Eingeben von,

in 400 ml 1 n HCl gelöst, 40 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in eine Lösung von 66 g $(\text{NH}_4)_6(\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 600 ml Wasser, deren pH mit 6 n HCl auf 1,2 eingestellt worden war, vorgenommen. Molverhältnis Mo:Zr = 3.

Auch hier erfolgte das Zusammengeben der Reaktionspartner in einem langsamen Strom, wobei kräftig gerührt wurde. Der erhaltene weiße Niederschlag wurde nach Waschen mit Wasser und 0,1 n NH_4Cl an der Luft getrocknet und zersprang beim Eintragen in Wasser, ebenso wie ZP und ZW, in kleine Teilchen. Abermals getrocknet und im Mörser noch weiter zerkleinert, wurde das Material dann in einzelne Korngrößenfraktionen gesiebt und in Polyäthylenflaschen bis zur Verwendung aufbewahrt.

d) Hafnium-Phosphat (HfP)

Zur Darstellung des HfP und nachfolgend beschriebenen Hafnium - Wolframats, wurde HfOCl_2 aus HfO_2 nach einer Analogvorschrift für die Darstellung von $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (39) hergestellt. Hierzu wurde das von der Firma Dr.W.Franke, Frankfurt/Main bezogene HfO_2 (95% HfO_2) von den gröberen Teilchen abgesiebt und das feine Material durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure in das Sulfat überführt. Um Krustenbildung an den Wänden zu verhindern wurde häufig gerührt. Nach Erkalten wurde dann die überschüssige H_2SO_4 von dem aus $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$ und nicht angegriffenen HfO_2 bestehenden Gemisch auf einer Glasfritte abgesaugt und zu einem erneuten Aufschluß verwendet. Der feste Rückstand wurde in kleinen Portionen unter Rühren in Wasser so eingetragen, daß eine merkliche Erwärmung nicht stattfand. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde die milchige Trübung, bestehend aus festem, nicht angegriffenem HfO_2 (sowie SiO_2) bzw. HfSiO_4 abfiltriert. Aus der schwach schwefelsauren Lösung wurde

mit Ammoniak das Hydroxyd ausgefällt und abfiltriert. Das frisch gefällte Gel wurde dann mit wenig kalter HCl behandelt. Nach Zugabe von konz. HCl kristallisierte das Oxychlorid aus. Die erhaltenen Kristalle wurden abfiltriert und mit 8 n HCl gewaschen. Zur Reinigung des Oxychlorides wurde die stark salzsaure Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt und mit dem gleichen Volumen konz. HCl versetzt. Nun wurde unter Vermeidung grösserer HCl-Verluste erwärmt und in der Wärme 25%ige HCl hinzugegeben, bis sich alles Salz gelöst hatte. Danach wurde unter Rühren zunächst bis auf ca. 30°C abkühlen gelassen und dann im Eisbad gekühlt. Nach ca. 30 Minuten Rühren bei 0°C wurde durch eine G-3-Fritte filtriert und mit 25%iger HCl von 0°C gewaschen. Bei einem Ansatz von 10 g HfO_2 betrug die Ausbeute 13,8 g $\text{HfOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

6,9 g der so gewonnenen Verbindung wurden in 70 ml 0,1 n HCl gelöst. Diese Lösung wird in eine zweite von 3,3 ml 85%iger H_3PO_4 in 52 ml Wasser unter Rühren langsam eingetragen. Molverhältnis $\text{P} : \text{Hf} = 2,6$.

Die weiße Suspension wurde noch 30 Minuten lang gerührt, dann mit Wasser unter Abdekantieren gewaschen, der Niederschlag abgesaugt und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Weiterbehandlung folgte wie oben beschrieben.

e) Hafnium-Wolframat (HfW)

Hierzu wurden ebenfalls 6,9 g $\text{HfOCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ in 0,1 n HCl gelöst und, wie unter ZW beschrieben, in eine Lösung von 27,7 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ in 140 ml Wasser gegeben. Auch hier war der pH-Wert der Wolframat-Lösung zunächst mit 25%iger HCl auf 1,2 eingestellt worden. Der beim Zusammengeben der Reaktionspartner anfallende weiße Niederschlag wurde 30 Minuten lang gerührt, daraufhin sofort abge-

saugt und mit 3 n NH_4Cl , anschließend 0,1 n NH_4Cl -Lösung, gewaschen. Die Trocknung und Weiterbehandlung war die beim ZW beschrieben.

f) Synthetisches Ultramarin-Blau

Dieses Material wurde von den Vereinigten Ultramarinfabriken AG, Bensheim zur Verfügung gestellt.

Dieser staubförmig feine, blaue Farbstoff wird, lt. Angaben des Werkes nach dem üblichen Brennprozess durch Ausflocken mit MgCl_2 erhalten und daher als Ultramarin-Niedergeschlagen bezeichnet.

2.) Vergleichende systematische Untersuchungen

a) pH - Titrationskurven

Die pH-Titrationskurven der in H^+ -Form vorliegenden Zirkon- und Hafnium-Verbindungen zeigen den typischen Verlauf von polyfunktionellen, schwach sauren Kationenaustauschern (Abb. 8 und 9), wie er auch aus der Abbildung 3 der Einleitung ersichtlich ist.

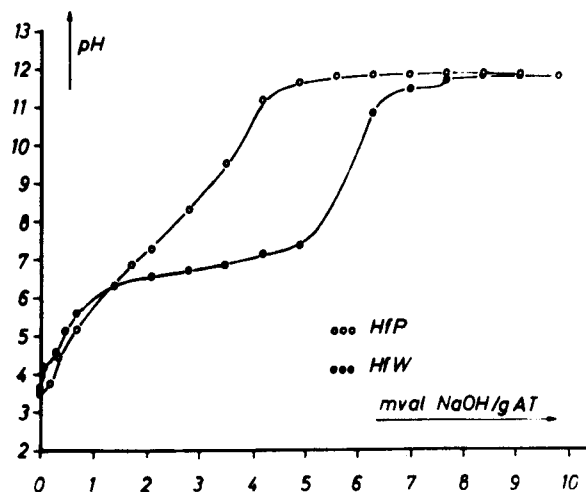


Abbildung 8

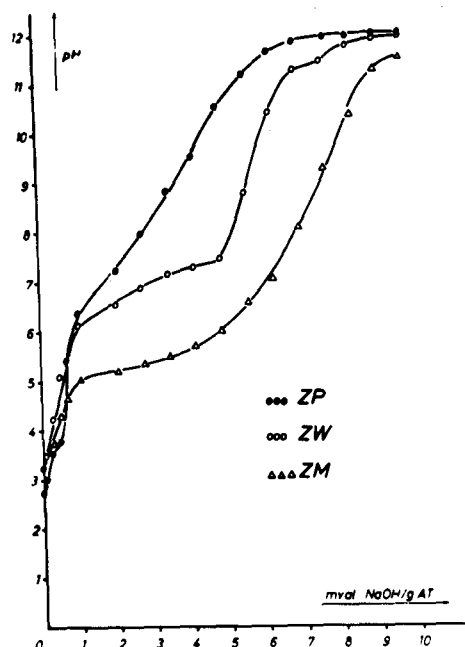


Abbildung 9

Der Verlauf der Kurven ist stufenförmig und besitzt anfänglich die Gestalt entsprechend eines monofunktionellen, stark sauren Austauschers, bis alle stark sauren Gruppen neutralisiert sind. Solange bleiben die schwach sauren Gruppen wegen des niedrigen pH-Wertes im Austauscher undissoziiert. Sind alle stark sauren Gruppen neutralisiert, erst dann beginnen auch die schwach sauren Gruppen ihre H^+ -Ionen abzugeben, d.h. der pH-Wert in der Lösung steigt wieder langsamer und erst dann steil an, wenn auch diese Gruppen restlos neutralisiert sind. Aus dem Kurvenverlauf kann die maximale Kapazität der stark-sauren und schwach-sauren Gruppen abgelesen werden. Diese Werte sind in der nachstehenden Tabelle 2 zusammengestellt worden.

<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">Kapazität (mval/g)</div> <div>Austauscher</div> </div>	ZP	ZW	ZM	HfP	HfW
	0,7	0,6	0,3	0,3	0,6
st. saure Gruppen					
schw. saure Gruppen	5	6	7,3	4	6,3

Tabelle 2

Kationen-Austauscher-Kapazitäten

Im wesentlichen stimmen die Zirkonverbindungen mit den entsprechenden Hafniumverbindungen in Bezug auf ihr Austauschverhalten überein, so daß, wie auch die K_D -Werte zeigen (Seite 37), keine größeren Vorteile des einen Materials gegenüber dem anderen für Säulentrennversuche zu erwarten sind. Zur Aufnahme der pH-Titrationskurven wurden die Verbindungen in einer Korngröße verwendet, die der Siebfraction 256 - 400 Maschen/cm² entspricht. Eine Abhängigkeit der Kapazität von der Korngröße des Austauschers konnte nicht festgestellt werden, wenn sich das Gleichgewicht innerhalb 16 Stunden einstellen konnte.

Die Abhängigkeit der Kapazitäten der hier vorliegenden polyfunktionellen Austauscher vom pH-Wert der Lösung wird durch den Kurvenverlauf ersichtlich. Die höchsten Werte für die Kapazität liegen im alkalischen Bereich.

Nach der auf Seite 17 beschriebenen ersten Methode zur Bestimmung der Gesamtkapazität, wurden die folgenden Werte erhalten: ZP = 5,6 mval/g, ZW = 6,2 mval/g, ZM = 7,6 mval/g. Bei Einhaltung der Herstellungsbedingungen sind diese Werte innerhalb der

Fehlergrenzen gut reproduzierbar.

In Abbildung 10 sind die pH-Titrationskurven zweier M o n t -
m o r i l l o n i t e , eines G l a u k o n i t s und des Tief-
seesediments P e l a g i c C l a y graphisch dargestellt wor-
den.

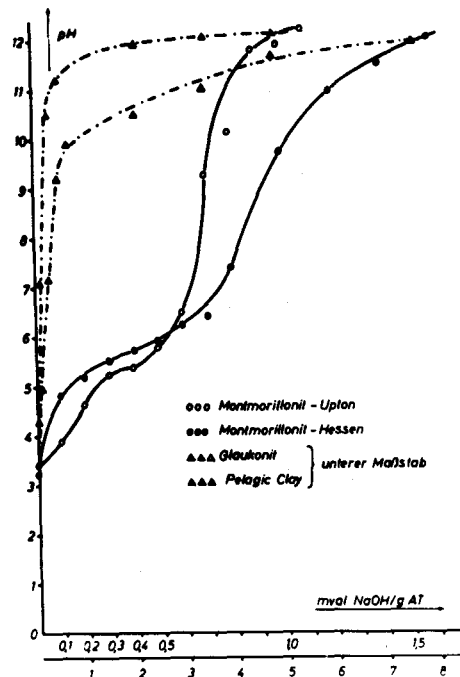


Abbildung 10

Auch diese Materialien wurden zur Umwandlung in die H^+ -Form mit 2 n HCl vorbehandelt. Die verwendete Korngröße entsprach der Siebfraction 256 - 400 Maschen/cm². Zeit zur Gleichgewichtseinstellung: 16 Stunden. Während die Montmorillonite polyfunktionelles Verhalten zeigen, ist der Verlauf der pH-Titrationskurven für Glaukonit und Pelagic Clay der eines monofunktionellen Austauschers. Die aus den Kurven ablesbaren Kapazitäten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Austauscher Kapazität (mval/g)	Montmorillonit		Glaukonit	Pelagic Cl
	Hessen	Upton		
stark saure Gruppen	0,05	0,16	0,2	0,3
schw. saure Gruppen	0,9	0,7	--	--

Tabelle 3

Kationen-Austauscher-Kapazitäten

Ähnliche Angaben wurden von C.B.AMPHLETT und L.A.Mc DONALD (40) gemacht. Dort wurde ein "Lower Greensand" von Numham Courtenay, Oxon untersucht und die Kapazität bei pH = 7 zu 30,7 mval/100 g bestimmt, während die Kationen-Austauscher-Kapazitäten von <10 mval/100 g bei Kaolinit bis > 100 mval pro 100 g bei Montmorilloniten stark variieren. Durch Röntgenuntersuchungen stellen sie an diesem Grünsand die typischen Ton-Mineralien Montmorillonite und Illite, zusammen mit Kaolinit und anderen Mineralien fest.

Röntgenaufnahmen an dem in dieser Arbeit untersuchten Grünsand von Aachen/Rheinland, ergaben als Hauptbestandteile Quarz und ein Glimmermineral (Glaukonit) und deutliche Linien von vorhandenem Montmorillonit (ca. 10%) und Kaolinit. Eine Aufnahme, die nach Behandlung mit HCl (0,5 normal) und Abtrennung des Feinstoffanteiles von den zurückbleibenden gröberen Bestandteilen hergestellt wurde, zeigte keine wesentlichen Veränderungen.

b) Aufnahme von K_D -Werten der Ionen: Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ;
 Ca^{2+} , Sr^{2+} ; Sc^{3+} , Y^{3+} .

Die Verteilungskoeffizienten wurden, wie unter Kapitel III-2 be-

schrieben, in "batch"-Versuchen ermittelt.

Zur Bestimmung der Konzentration der zur Untersuchung stehenden Ionen-Spezies wurden folgende Isotope benutzt: ^{22}Na , ^{42}K , ^{86}Rb , ^{137}Cs , ^{223}Fr , ^{45}Ca , ^{90}Sr im Gleichgewicht mit ^{90}Y , ^{46}Sc , ^{90}Y .

Die genannten Na-, Cs-, Ca- und Sr+Y- Isotope wurden vom Radiochemical Centre, Amersham in Großbritannien bezogen. Die Isotope ^{42}K , ^{86}Rb , ^{46}Sc und ^{90}Y wurden durch Neutronenaktivierung reiner Verbindungen (Carbonate oder Oxyde) im Reaktor des Institutes für Kernphysik in Frankfurt/Main erhalten.

Das ^{223}Fr wurde durch Abtrennung von einem verunreinigten $\text{K}_2^{223}\text{PaF}_6$ -Präparat gewonnen. Diese erfolgte nach einer von E.K. HEYDE (41) ausgearbeiteten Methode zur Isolierung von trägerfreiem Francium, wobei das ^{223}Fr mit Kieselwolframsäure gefällt und anschließend durch Aufgabe auf eine Kationenaustauschersäule (Dowex-50, NH_4^+ -Form), von der nicht ionisierten Kieselwolframsäure wieder abgetrennt wird. Das am Dowex-50 gebundene Francium wurde mit HCl (36%) eluiert.

Es ist zu vermerken, daß die Arbeiten mit ^{223}Fr außerordentlich rasch durchgeführt werden mußten, da bei einer Halbwertszeit von 21 Minuten keine lange Zeit zum Hantieren zur Verfügung steht und bereits nach 3 Halbwertszeiten (gerechnet von der letzten chem. Operation) sich das Anwachsen der gebildeten Töchter ^{211}Pb und ^{207}Tl durch ihre β -Strahlung bemerkbar machen (42). Zur Bestimmung der Fr - K_D -Werte in 0,1 n NH_4Cl wurde wie folgt verfahren: ^{223}Fr wurde mit 0,14 ml 36%iger HCl und nachfolgend 0,86 ml Wasser von der Dowex-50-Säule eluiert. Von diesem einen Milliliter wurden 0,6 ml mit 1,37 n NH_4OH gegen Methylorange ($\text{pH} = 3 - 4$) neutralisiert, die restlichen 0,4 ml wurden zur Kontrolle des

^{223}Fr -Zerfalls benutzt. Der in der neutralisierten Lösung vorliegende Anteil der ^{223}Fr -Aktivität wurde in einem Reagensglas auf 10 ml mit Wasser verdünnt (NH_4Cl -Konzentration jetzt = 0,1 normal) und mit je 200 mg Austauschermaterial ins Gleichgewicht gesetzt. Die Schütteldauer betrug 20 Minuten, daher mußten die erhaltenen K_D -Werte noch korrigiert werden, denn bei einer Schütteldauer von 20 Minuten ist das Gleichgewicht des Cs in 0,1 n Ammoniumsalzlösung mit ZP erst zu 94%, mit ZW zu 82% und mit ZM zu 91% eingestellt (siehe hierzu Seite 51).

Zur Bestimmung des Fr - K_D -Wertes am Ultramarin-Niedergeschlagen (NH_4^+ vorbehandelt) wurde wie oben beschrieben verfahren, eluiert allerdings mit 3 verschiedenen HCl -Konzentrationen (je 1 ml ca. 12-, 6- und 1,2-normal). So erfolgte die Gleichgewichtseinstellung der 0,6 ml (gegen Methylorange neutralisierten) Eluat, verdünnt auf 10 ml, mit jeweils 200 mg Ultramarin in 0,59-, 0,24- und 0,06-normaler NH_4Cl -Lösung. Für diese Konzentrationen wurden die K_D -Werte zu: 1,25; 5 und 36 errechnet. Trägt man den Logarithmus der K_D -Werte gegen den Logarithmus der entsprechenden NH_4Cl -Konzentrationen auf, so resultiert eine Gerade der Neigung ≈ -1 .

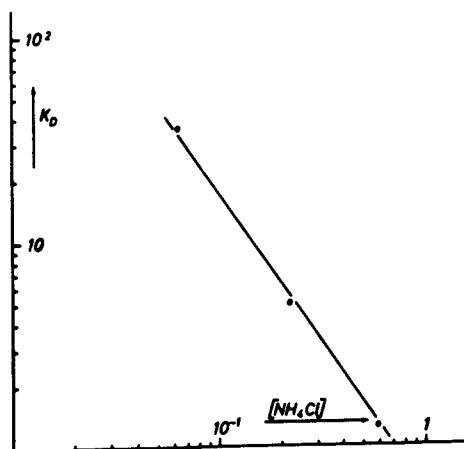


Abbildung 11

Fr - K_D -Werte an Ultramarin bei verschiedenen NH_4Cl -Konzentrationen

Aus dieser Abbildung 11 wurde der in Tabelle 4 angegebene K_D -Wert für 0,1 n NH_4Cl abgelesen. Eine Korrektur dieser Werte brauchte nicht vorgenommen zu werden, da am Ultramarin die Gleichgewichtseinstellung bereits recht schnell, schon nach 10 Minuten, erreicht ist.

In der Tabelle 4 sind alle in 0,1 n Ammoniumsalzlösung aufgenommenen K_D -Werte verschiedener Kationen (Ionenangebot = 10^{-4} - 10^{-3} mval/ml), der in vorliegender Untersuchung verwendeten Materialien, zusammengestellt worden. Alle aufgeführten K_D -Werte sind Mittelwerte von Doppel- und Mehrfachbestimmungen. Wenn wir vom Ultramarin absehen, welches in Säuren zersetzt wird, wurden die K_D -Werte in einem pH-Bereich von 2,5 - 3 aufgenommen. Ultramarin wurde nur in neutraler Lösung untersucht.

Tabelle: 4 Verteilungskoeffizienten einiger Kationen an verschiedenen Ionenaustauschermaterialien in 0,1 n NH_4NO_3 -Lösung

K_D [mval/g] Austauscher	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Fr^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Sc^{3+}	Y^{3+}
ZP H^+ -Form	4,3	28	75	336	335 ⁺⁺)	2,4	21	8500	3000
ZW H^+ -Form	5,2	15	21	76	156 ⁺⁺)	11	80	82	3300
ZW NH_4^+ -Form						9	27	60	
ZM H^+ -Form	5	9,3	14	39	110 ⁺⁺)				
ZM NH_4^+ -Form	5,4	11,3	20	64		2,4	36	149	14
HfP H^+ -Form	10	21	90	331		4,4	68	24000	
HfW H^+ -Form	3,7	12	33	82		29	130	81	
Montmorillonit - Hessen	2 ⁺⁾	14	45 ⁺⁾	388 ⁺⁾		1,3	14,4	119	163
Montmorillonit - Upton	3,6 ⁺⁾	2,5	16	122		9,3	36	265	10000

⁺⁾ Ionangebot = $1 \cdot 10^{-2}$ mval/ml, pH = 1
⁺⁺⁾ in 0,1 n NH_4Cl

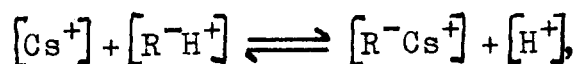
Fortsetzung Tabelle: 4 Verteilungskoeffizienten einiger Kationen an verschiedenen Ionenaustauscher-Materialien in 0, 1 n NH_4NO_3 -Lösung

K_D [mval/g] Austauscher	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Fr^+	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Sc^{3+}	Y^{3+}
Glaukonit H^+ -Form	1,5 ^{+))}	2	23 ^{+))}	24 ^{+))}		1	5	41	31
Pelagic Clay H^+ -Form	6,3	7,3	19	100				2300	30
Pelagic Clay NH_4^+ -Form	15	16	65	101		35	17	10^6	
Pelagic Clay Na^+ -Form	1	20	60	254					
Ultramarin-Ndg. NH_4^+ -vorb.	200	148	10	18,5	17,5 ⁺⁺⁾	29	72	10^5	
Ultramarin-Ndg. Na^+ -vorb.	200	160	10,3	21		92	157	10^4	10^4
Mangan Knollen NH_4^+ -vorb.	12	14	28	30		10^4	960	10^4	10^4
Mangan Knollen Na^+ -vorb.	7,5		25	22					

+) in 0,1 n HCl
++) in 0,1 n NH_4Cl

c) K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Sowohl KRAUS (11) als auch AMPHLETT und SMIT berichteten, daß die K_D -Werte (an Zirkonverbindungen bestimmt) als Funktion der Säurekonzentration im doppelt-logarithmischen Maßstab gegen die Wasserstoffionenkonzentration aufgetragen, Geraden ergeben. KRAUS ermittelte für den Austausch $Ce^{3+} - H^+$ eine Gerade der Neigung $-1/3$, -1 für den Austausch $Cs^+ - NH_4^+$. Das gleiche Ergebnis, Neigung = -1 für den $Cs^+ - H^+$ -Austausch, gibt AMPHLETT (24) an und SMIT (28) für den $Rb^+ - NH_4^+$ -Austausch an $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$. Dieses Verhalten ist für ein Ionenaustauschgleichgewicht zwischen 2 einwertigen Ionen zu erwarten, wenn man das Massenwirkungsgesetz auf den Ionenaustausch anwendet. Betrachtet man z.B. den Austausch zwischen Cs^+ und H^+ am ZP, wobei R^- die Matrix des Austauschers bezeichnet:



so lautet das Massenwirkungsgesetz für dieses Gleichgewicht:

$$K = \frac{[R^-Cs^+] \cdot [H^+]}{[Cs^+] \cdot [R^-H^+]}$$

Das Glied $[R^-Cs^+] / [Cs^+] = K_D$, der Verteilungskoeffizient.

$[R^-H^+]$ kann als konstant angesehen werden, wenn Cs^+ nur in geringen Mengen ($10^{-4} - 10^{-3}$ mval) vorliegt. Der obige Ausdruck kann dann folgendermaßen geschrieben werden:

$$K = K_D \cdot \frac{[H^+]}{[R^-H^+]}$$

$$\text{oder } \log K_D = \text{const.} - \log [H^+].$$

Dieses, dem Massenwirkungsgesetz folgende ideale Verhalten, wurde

von den genannten Autoren an anorganischen Materialien für Säure- oder NH_4^+ -Ionenkonzentrationen von 1 - 0,15 - normal gefunden.

An organischen Harzionenaustauschern stellten DIAMOND, STREET und SEABORG (43) fest, daß für Y^{3+} und einige Lanthaniden in mäßigen HCl-Konzentrationen Adsorptions-Minima auftreten und daß in HCl-Konzentrationen von 2 - 13 normal, eine Umkehr der Affinität der Alkali- und Erdalkalielemente (44) beobachtet wird, die zu einer Affinitätsreihenfolge: $\text{Ca} < \text{Cs} < \text{Rb} < \text{Na}$ führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde an den verwendeten anorganischen Ionenaustauschern die Abhängigkeit der K_D -Werte der einwertigen Ionen Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , der zweiwertigen Ionen Ca^{2+} , Sr^{2+} und der dreiwertigen Ionen Sc^{3+} und Y^{3+} von der Wasserstoffionenkonzentration in dem pH-Bereich 1 bis ca. 8 untersucht.

Die in "batch"-Versuchen ermittelten Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt worden.

Die pH-Werte wurden durch Zugabe entsprechender Mengen 0,5 n NH_4OH eingestellt. Es sind die nach Gleichgewichtseinstellung (15 - 16 Stunden Schütteldauer) mit kombinierter Metrohm - Glaselektrode in der wässrigen Phase gemessenen Werte.

Tabelle 5 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-
konzentration.

AT.	ZP		ZW		ZM		Pelag. Clay		Glaukonit	
Ion	pH	K_D	pH	K_D	pH	K_D	pH	K_D	pH	K_D
Na ⁺	1,3	6,5	0,4	0,2	0,22	-	0,32	-	0,2	-
	2,19	33	1,17	5,5	1,12	-	1,24	4,4	1,16	1,5
	2,94	105	2,1	28,2	2,01	1,2	2,23	8,2	2,08	3,5
	3,57	88	2,86	107,5	2,5	6,8	3,18	16	3,04	10,1
	4,62	170	3,13	180	2,62	9	3,64	23,6	3,8	25,2
	5,82	270							3,9	52,3
	6,8	490								
	7,68	586								
K ⁺	0,64	23	0,64	4,5	1,23	3,7	1,43	10	1,37	3
	1,35	218	1,38	19,2	2,14	24,4	4,04	311	2,25	9,1
	2,24	1300	2,4	159	2,58	58	4,58	225	3,4	65
	2,93	9200	3,86	2000	2,62	35,4	5,6	218	7,21	106
	3,68	2600	4,72	986	3,9	88	8,12	234	9,46	620
	4,74	2200	5,87	622	5,42	52,5			9,84	680
	6,02	2100	6,62	204	5,86	26				
	7,14	3700	7,08	94,5	6,4	10,7				
	7,74	2300	7,66	25	7,68	2,6				
Rb ⁺	1,4	608	0,34	6,7	1,22	5,4	1,26	45	1,22	11
	2,2	2300	1,32	53	2,14	58	2,3	102	2,17	19,8
	2,88	2900	2,34	300	2,7	136	3,56	255	3,45	68,3
	4,28	2300	3,19	1400	3,21	149	4,37	253	4,66	97
	5,5	2600	3,94	1100	3,82	185	6,1	390	6,57	117
	6,58	1800	4,93	940	5,52	107	7,6	423	8,21	148
	7,48	875	6,56	372	5,88	53				
			6,98	168	6,42	26				
			7,36	58	6,84	15				
Cs ⁺	1,32	2700	0,3	32,6	1,25	50	1,29	748	1,2	32,8
	2,2	$1,5 \cdot 10^5$	1,25	214	2,18	353	2,34	2100	2,14	104
	2,92	25000	2,36	1500	2,81	1140	4,06	8800	3,86	560
	3,64	$1,5 \cdot 10^5$	3,8	6200	3,44	820	4,52	3200	6,7	488
	4,66	10000	4,28	4500	4,08	847	6,28	2900	7,01	470
	5,8	12000	5,6	3700	5,58	370			9,1	300
	6,8	6900	6,56	1000	5,9	155				
	7,6	4100	6,85	435	6,41	65				
	9,42	1600	7,64	111	7,72	18				

Fortsetzung Tabelle 5 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration.

AT.	ZP		ZW		ZM		Pelag. Clay		Glaukonit	
Ion	pH	K _D	pH	K _D	pH	K _D	pH	K _D	pH	K _D
Ca ²⁺	0,68	1	0,68	4	1,14	-	1,38	7	1,38	5
	1,36	3,4	1,38	93	2,09	9,5	2,26	13,4	2,2	53
	2,16	404	2,36	3500	2,73	129	3,4	374	3,3	784
	2,9	3800	3,75	19000	3,22	304	3,92	545	4,06	2100
	3,59	9800	4,65	12000	3,85	675	4,71	2000	4,48	1000
	4,53	12000	5,82	4300	5,48	872	7,1	13000		
	5,8	23800	5,78	3400	5,84	591				
	6,44	13300	6,62	3000	6,3	320				
	7,67	2300	8,5	3000	6,78	239				
Sr ²⁺	0,68	1,3	1,3	6,8	1,4	3,2	1,4	4,3	1,42	6
	1,34	5,5	1,6	225	2,18	31	2,29	76	2,26	17,6
	2,21	506	2,7	8900	2,93	735	4,24	3700	3,84	955
	2,91	7000	4,1	53000	4,4	3500	5,61	2100	4,08	4500
	3,6	10000	5,2	27000	5,68	5400	5,64	1130	6,46	1700
	4,58	1,4 · 10 ⁵	5,6	27000	6,08	3500	7,44	1640	8,7	5000
	5,68	72000	-		6,7	1300				
	6,68	1,4 · 10 ⁵			7,44	970				
Sc ³⁺	0,6	1850	0,52	4,4	0,58	-	1,45	57	1,34	27,7
	1,33	23000	1,36	840	1,38	10,8	2,62	5110	2,23	135
	1,96	66500	2,2	73000	2,22	394	3,36	73000	3,28	3100
	2,18	66500	2,7	2270	2,6	920	3,6	73000	6,76	230
	3,24	2760	3,18	1190	3,2	1440	4,12	73000	8,12	159
	3,35	2430	4,18	317	4,98	950	5,21	73000	8,46	145
	4,24	450	5,63	37	5,43	730				
	5,12	306	6,42	31	5,72	1070				
	5,62	273	7,09	50	5,82	2500				
	6,94	118	7,53	69	5,92	4160				
Y ³⁺	0,64	1	0,66	1	1,2	-	1,47	10	1,42	53
	1,32	243	1,36	2650	2,11	228	2,86	103	2,26	2560
	2,16	16000	2,4	17000	2,7	2460	4,08	95000	3,7	3540
	2,78	3360	3,78	540	3,24	6870	4,57	95000	4,15	4130
	3,36	850	4,46	192	3,84	42000	5,89	5550	9,2	140
	4,37	435	5,94	44	5,55	2920	6,93	2400		
	5,69	505	6,7	45	5,86	2720				
	6,76	584	7,1	51	6,38	1920				
	7,58	505	7,6	48	6,83	2250				
	9,25	145	8,58	818	7,62	9150				

Diese Abhängigkeit der K_D -Werte von der Wasserstoffionenkonzentration ist in doppelt-logarithmischem Maßstab in den Abbildungen 12, 13, 14, 15, 16 graphisch dargestellt worden.

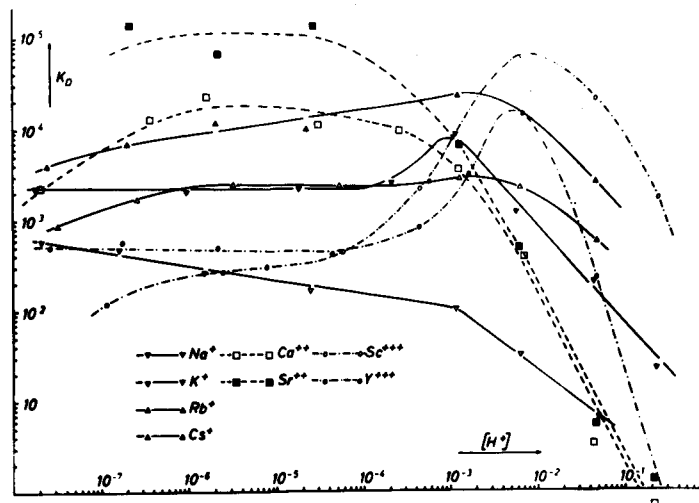


Abbildung 12 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an ZP

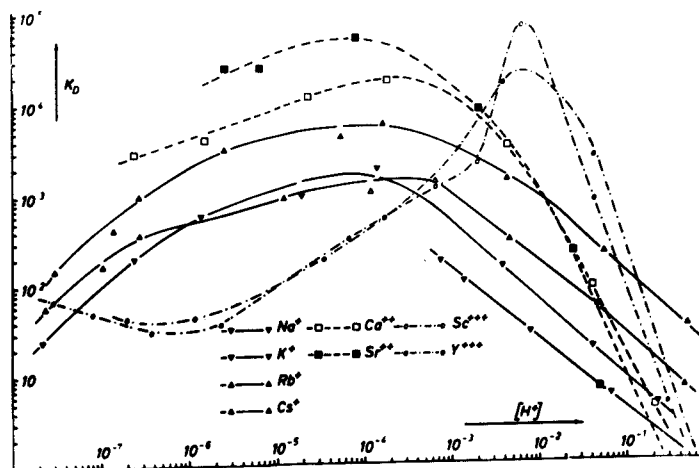


Abbildung 13 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an ZW

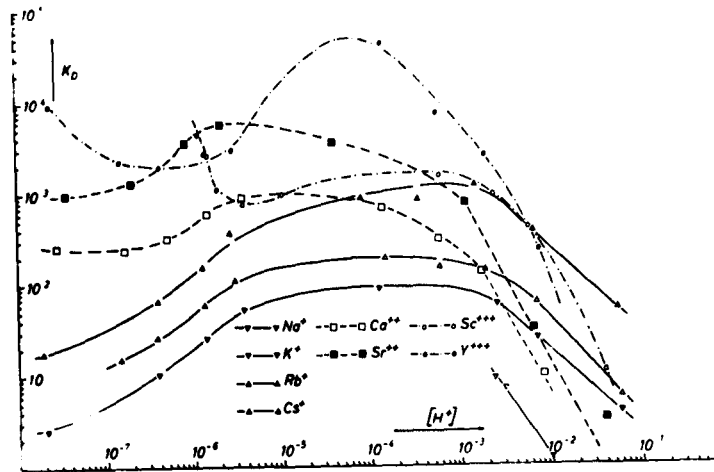


Abbildung 14 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an ZM

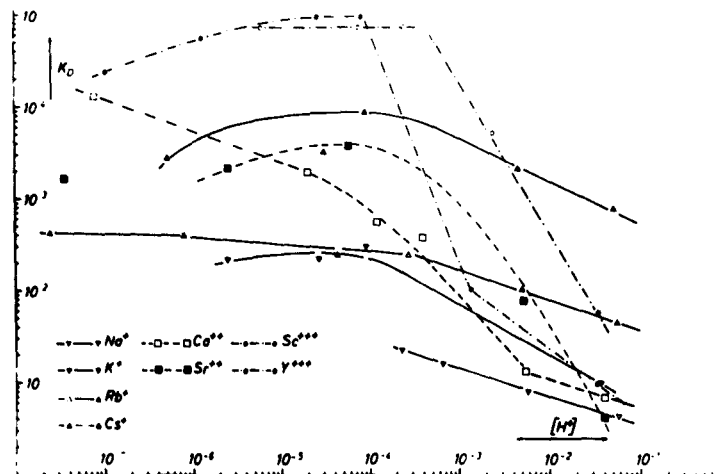


Abbildung 15 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an Pelagic Clay

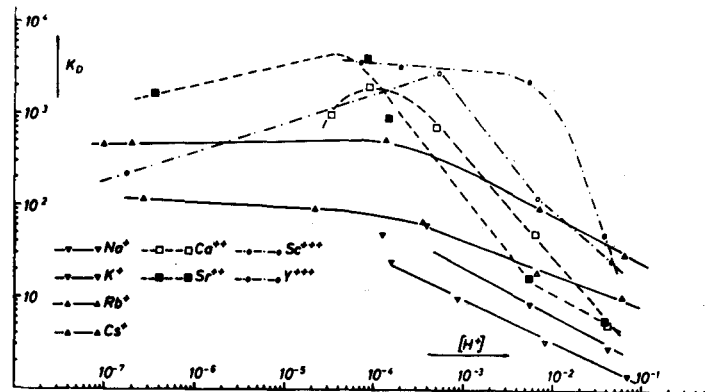


Abbildung 16 : K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an Glaukonit

In Übereinstimmung mit KRAUS (11) und AMPHLETT (24) konnten für die Alkaliionen in dem mässig sauren Bereich, $\text{pH} = 1 - 3$, an den Zirkonverbindungen ZP, ZW und ZM der Abbildungen 12 bis 14 Geraden mit der Neigung -1 beobachtet werden, wie sie nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten sind. Das gleiche Verhalten zeigten die Erdalkaliionen Ca und Sr, die Neigung der Geraden beträgt hier etwa $-1/2$, während Y^{3+} und Sc^{3+} nur bis etwa $\text{pH} = 2,5$ dem idealen Verlauf (Neigung $= -1/3$) entsprachen. Oberhalb der genannten pH-Werte weichen die Kurvenverläufe stark ab, besonders die K_D -Werte der dreiwertigen Ionen zeigten nach Durchlaufen eines Maximums eine deutlich fallende Tendenz (Abnahme der Affinität zum Austauscher).

Ähnlich, wenn auch etwas komplexer, sind die Kurvenverläufe am Pelagic Clay und Glaukonit, da hier der Austausch der angebotenen Ionen gegen 2-wertige (Ca)- oder 3-wertige (Fe)-Ionen erfolgen kann. Für die Alkaliionen werden sowohl am Pelagic Clay als auch am Glaukonit, im pH-Bereich $1-3$, Geraden der Neigung -3 bis -2 beobachtet, was, dem Massenwirkungsgesetz folgend, einem Aus -

tausch von 1-wertigen Ionen gegen 3- resp. 2-wertigen Ionen entspricht. Wird der pH-Wert >3-3,5, so knicken die anfänglich ansteigenden Geraden in einen mehr horizontalen Verlauf um. Die Austauschweise der Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} -Ionen am Pelagic Clay und Glaukonit ist aus den Kurven kaum ablesbar, auffallend hingegen ist auch hier das Umbiegen der zunächst ansteigenden Linien - steiler als bei den Alkaliionen - der in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration bestimmten K_D -Werte.

Geraden mit der Neigung ≈ -1 wurden ebenfalls bei Auftragen der an ZP, ZW und ZM bestimmten ^{223}Fr - K_D -Werte, gegen die Wasserstoffionenkonzentration in doppelt-logarithmischem Maßstab erhalten. Die ^{223}Fr - K_D -Werte wurden nach der auf Seite: 34 beschriebenen Methode bestimmt, nur wurde hier ^{223}Fr mit verschiedenen Mengen HCl (36%ig) eluiert und die Wasserstoffionenkonzentration, nach Gleichgewichtseinstellung mit dem Austauscher, in der flüssigen Phase mit einer kombinierten Metrohm-Glaselektrode gemessen. Die, nach einer Schütteldauer von 20 Minuten, erhaltenen Werte, sind in der Tabelle: 6 zusammengestellt und in Abbildung: 17 graphisch dargestellt worden.

ZP		ZW		ZM	
pH	K_D	pH	K_D	pH	K_D
0,27	214	0,24	151	0,56	20
0,57	350	0,44	298	1,06	60
0,6	376	0,9	550	1,27	90
1,18	880				

Tabelle 6 : Fr- K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration an ZP,ZW und ZM.

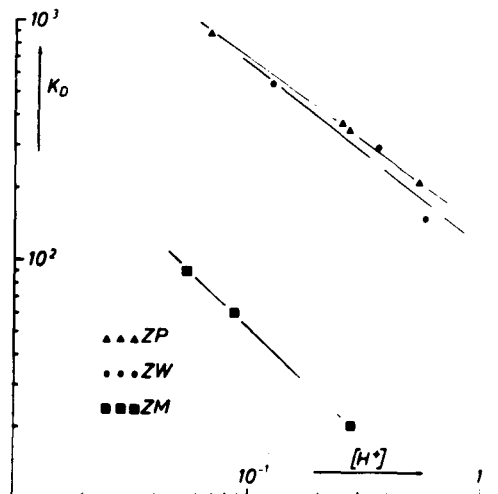


Abbildung 17

Fr- K_D -Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Die Verteilungskoeffizienten des Francium liegen an den Verbindungen ZW und ZM, bei einer Gleichgewichtseinstellungszeit von 20 Minuten, etwa um den Faktor 2 und 1,5 höher als die entsprechenden Cs- K_D -Werte, während sie am ZP etwas kleiner sind, resp. mit ihnen übereinstimmen. Für eine Cs- Fr- Trennung an diesen Verbindungen würden danach nur kleine Selektivitätskoeffizienten vorliegen, die eine gute Trennung beider Ionen unwahrscheinlich erscheinen lassen. Analoge Untersuchungen, von Fr - Verteilungskoeffizienten an den Harzaustauschern KU-1 und KU-2, wurden erst kürzlich von LAVRUKHINA, POSDNYAKOV und RODIN (45) gemacht, dort wurden die K_D -Werte in 1 -10 n HCl bestimmt. Die dort in 1 n HCl ermittelten Fr- K_D -Werte sind kleiner als die hier, an den Verbindungen ZP und ZW durch Rückextrapolation auf 1 n HCl, bestimmten und vergleichbaren Werte. Diese betragen 36 und 17 an KU-1 resp. KU-2 gegenüber 90 und 138 an ZW resp. ZP.

d) K_S-Werte in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration

Der Selektivitätskoeffizient (K_S-Wert) ergibt sich als Quotient zweier Verteilungskoeffizienten (K_D-Werte), die unter vergleichbaren Bedingungen an einem Austauscher bestimmt wurden.

Es würde zu weit führen, hier alle Kombinationsmöglichkeiten der in Tabelle 5 angegebenen K_D-Werte auszuführen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß mit Hilfe dieser K_S-Werte wertvolle Voraussagen über Ionentrennmöglichkeiten an einem bestimmten Austauschermaterial gemacht werden können.

Trägt man K_S-Werte gegen die Wasserstoffionenkonzentration (wiederum in doppelt-logarithmischem Maßstab) auf, bei der die zugehörigen K_D-Werte ermittelt wurden, so ist aus dem resultierenden Kurvenverlauf folgendes abzulesen:

- a. Entsprechend einem K_S-Wert <1 oder >1 , welches Ion bevorzugt von dem Austauscher aufgenommen wird;
- b. welcher pH-Bereich für die Trennungen am günstigsten ist, d.h. der K_S-Wert einen maximalen Wert besitzt.
- c. läßt sich voraussagen, welches der beiden zur Betrachtung stehenden Ionen bei einer Elution innerhalb eines bestimmten pH-Bereiches als erstes im Eluat zu erwarten ist. Als Beispiel soll die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten von Y^{3+} und Sr^{2+} an ZW_{H^+} -Form für unterschiedliche Wasserstoffionenkonzentrationen aufgezeigt werden.

In Tabelle 7 sind die K_D-Werte für Y^{3+} und Sr^{2+} an ZW bei verschiedenen pH-Werten und die daraus berechneten K_S-Werte angegeben.

$[H^+]$	Y^{3+} - K_D -Wert	Sr^{2+} - K_D -Wert	$K_{S_{Sr^{2+}}}^{Y^{3+}}$
10^{-1}	180	15	12
$5 \cdot 10^{-2}$	1600	60	26,6
10^{-2}	28000	1400	20
$5 \cdot 10^{-3}$	23000	3200	7,2
10^{-3}	2700	16000	$1,69 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-4}$	1300	26000	$5 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	380	52500	$7,24 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-5}$	240	52000	$4,6 \cdot 10^{-3}$
10^{-5}	95	36000	$2,67 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 7 : Y^{3+}/Sr^{2+} -Selektivitätskoeffizienten an ZW_{H^+} -Form in Abhängigkeit von der $[H^+]$

Diese Werte sind in der Abbildung 18 graphisch dargestellt worden.

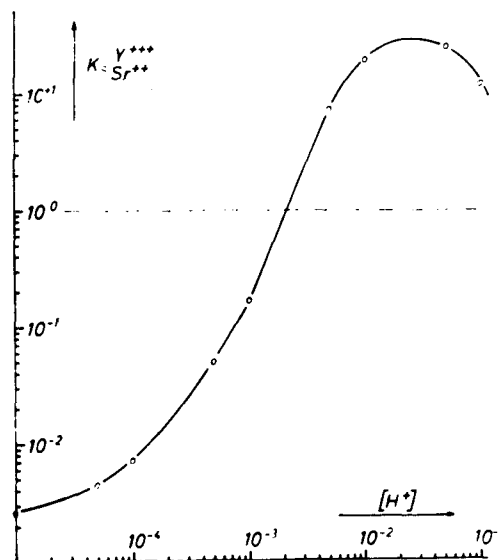


Abbildung 18

Von $[H^+] = 10^{-1}$ kommend durchläuft die Kurve bei $[H^+] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ein Maximum, hier besitzt der Austausch bei dem Ionenpaar Sr - Y die größte Selektivität für Y und adsorbiert dieses am

stärksten. Abfallend ist der K_S -Wert bei $[H^+] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ gleich 1, d.h. der Austauscher ist für keines der Ionen selektiv. Unter Vorzeichenänderung des K_S -Wertes ($-K_{S_{Sr^{2+}}Y^{3+}} = +K_{S_{Y^{3+}}Sr^{2+}}$) strebt der Kurvenverlauf mit größerwerdendem pH-Wert einem Minimum zu. In diesem pH-Bereich wird jetzt das Sr bevorzugt gegenüber dem Y adsorbiert, der $K_{S_{Y^{3+}}Sr^{2+}}$ -Wert erreicht bei pH = 5 ein Maximum. Dieser Effekt läßt sich zur $^{90}Sr - ^{90}Y$ -Trennung analytisch verwenden, denn wird $^{90}Sr - ^{90}Y$ (im Gleichgewicht) bei einem pH 3 auf eine ZP- oder ZW-Säule aufgegeben, so wird das Strontium fester an den Austauscher gebunden als das Yttrium. Die Methodik dieser Trennung ist in Kapitel IV 3b₂ S.56 eingehender beschrieben.

e) Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung

Der zeitliche Ablauf des Ionenaustausches wurde an 6 Materialien mit Cs-Ionen (markiert mit ^{137}Cs) untersucht. Ähnliche Versuche wurden bereits von AMPHLETT (24) am Zirkon-Phosphat gemacht. Er zeigte, daß während kurzer Kontaktzeiten (Schütteldauer: bis zu 5 Min.) mit 10^{-3} -normalen Lösungen sowohl Film- als auch Teilchen-Diffusion die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bestimmen, während bei höheren Konzentrationen ($10^{-2} - 10^{-1}$ -normal) Teilchendiffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

In eigenen Untersuchungen wurden 240 mg des jeweiligen Austauschers mit 12 ml 0,1 n NH_4NO_3 Lösung, die 10^{-4} mval Cs/ml und eine bekannte Menge ^{137}Cs (3300 I/M) als Leitisotop enthielten, zur Gleichgewichtseinstellung mit Hilfe der Schüttelvorrichtung geschüttelt. In festgelegten Zeitabständen, anfänglich jeweils nach 10 Minuten, wurde die Gleichgewichtseinstellung unterbrochen und die erreichte Aufnahme rate ermittelt. Zur Untersuchung gelangten die Materialien ZW in der H^+ -Form, Korngröße entsprechend einer

Siebfraktion 256 - 900 Maschen pro cm^2 ; ZM_{H^+} -Form, 256 - 900 Maschen/ cm^2 ; Pelagic Clay H^+ -Form, 196 - 256 Maschen/ cm^2 ; Mangan-Knollen NH_4^+ -Form, <400 Maschen/ cm^2 ; Glaukonit H^+ -Form, <400 Maschen/ cm^2 und Ultramarin-"Niederschlagen" Na^+ -Form, 196 - 400 Maschen/ cm^2 . In der Abbildung 19 sind die von je 1 Gramm Austauscher aufgenommenen Cs-Mengen (in mval/g. AT) gegen die Zeit der Gleichgewichtseinstellung (in Minuten) aufgetragen worden.

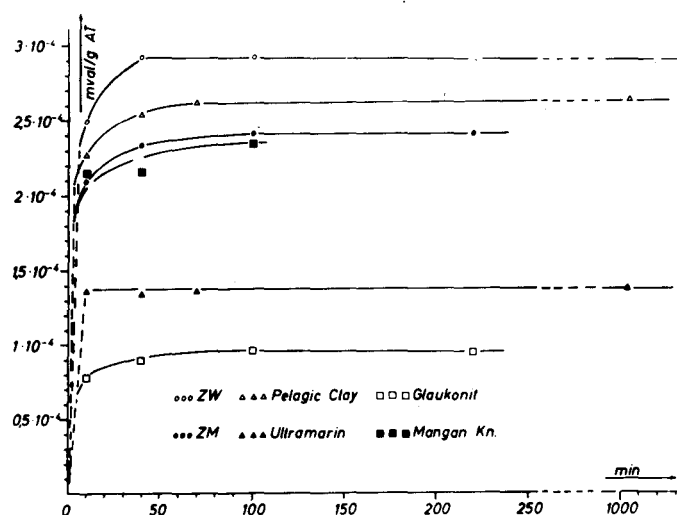


Abbildung 19 : Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung, Cs^+ an verschiedenen Austauschermaterialien in $0,1 \text{ n } \text{NH}_4\text{NO}_3$

Nach einer innerhalb der ersten 10 Minuten rasch erfolgenden Aufnahme, geschieht die weitere Beladung mit ^{137}Cs dann bedeutend langsamer und erreicht bei den meisten der untersuchten Materialien praktisch nach 40 - 100 Minuten den Gleichgewichtswert. Eine Ausnahme macht hier der Ultramarin bei dem bereits nach 10 Min. die Gleichgewichtseinstellung erreicht ist.

Um abschätzen zu können, nach welcher Kinetik der jeweilige Austausch erfolgte, wurde $U = Q/Q_{\infty}$ (der erreichte Bruchteil der Beladung des Austauschers) gegen \sqrt{t} (Minuten), und $\ln(1 - U)$ gegen t aufgetragen.

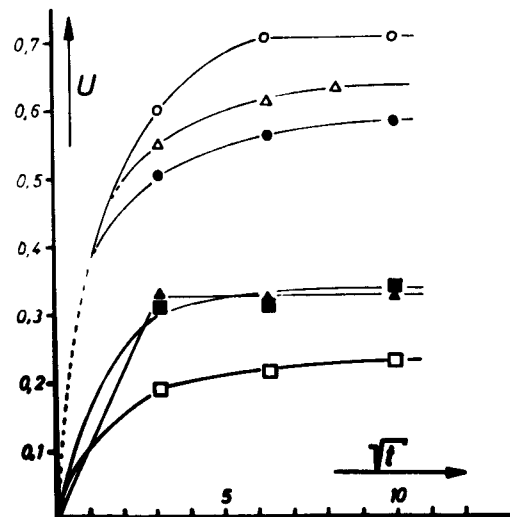


Abbildung 20 : Beladung des Austauschers in Abhängigkeit von $t^{1/2}$, zum Studium der Austauschkinetik. (Zeichenerklärung wie in Abb. 21).

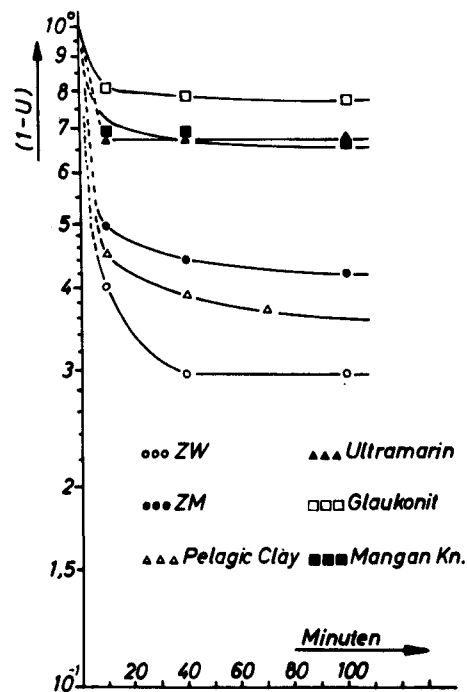


Abbildung 21 : $\ln(1 - U)$ in Abhängigkeit von der Zeit, zur Untersuchung der Austauschkinetik.

Wäre "Film-Kinetik" für die Gleichgewichtseinstellung ausschlaggebend, so müßten bei den Auftragungen in Abb.: 21 Geraden resultieren. Die in Abb. 19 in Abhängigkeit von (\sqrt{t}) graphisch dar-

gestellten Bruchteile des Umsatzes (U) ergaben - außer beim Ultramarin - Kurvenverläufe, wie sie von der Theorie bei Gel-Kinetik gefordert werden. Am Ultramarin dürfte dagegen Film-Kinetik überwiegen, da in beiden Darstellungen ein scharfer Knickpunkt auftritt und die bei Gel-Kinetik langsamere Gleichgewichtseinstellung fehlt.

3.) Säulentrennversuche

Die Anordnung für die im folgenden beschriebenen Ionentrennungen wurde bereits in Kapitel III₃ skizziert. Um nun eine Trennung erfolgreich durchführen zu können, ist es von Wichtigkeit, die Verteilungskoeffizienten des zu trennenden Ionenpaares an dem zu verwendenden Ionenaustauscher zu kennen. Aus der Größe dieser K_D -Werte wird die Affinität des Ions zu dem Austauscher ersichtlich, der Quotient der K_D -Werte von zwei verschiedenen Ionen ergibt den Selektivitäts- oder Trennfaktor.

Aus den in Tab. 4 zusammengestellten Verteilungskoeffizienten einiger Kationen an verschiedenen Ionenaustauschermaterialien lassen sich von vornherein die Chancen für die Trennung zweier oder mehrerer Ionenarten ablesen. Bei den nachstehend aufgeführten Ionentrennungen dürften von besonderem Interesse sein: 1. die $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ -Trennung, da reinstes ^{90}Y als kurzlebiger β -Strahler für die Medizin von Bedeutung ist; 2. die $^{45}\text{Ca}-^{45}\text{Sc}$ -Trennung, nach der trägerfreies ^{45}Ca mühelos zugänglich wird; und 3. die Abtrennung von ^{223}Fr in einem kontinuierlichen Verfahren, womit sich weitere Möglichkeiten eröffnen, die bislang so wenig bekannte Chemie dieses Elementes zu studieren.

a) Na-K-Rb-Cs-Trennung

Trennung: an ZP_H -Form, 900 Maschen/cm²

Säulenfüllhöhe: 13,5cm ; Ø: 0,5cm

Aufgabe: ^{22}Na = 4000 I/M

^{42}K = 15000 I/M

^{86}Rb = 8000 I/M

^{137}Cs = 11550 I/M

pH - Wert: 2,5 - 3

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: für Na = 0,12 ml/min.

für K, Rb, Cs = 0,18 ml/min.

Eluierung: 1) Na mit 0,1 n NH_4Cl

2) K mit 0,3 n NH_4Cl

3) Rb mit 0,75 n NH_4Cl

4) Cs mit 5 n NH_4Cl

Das in vier Fraktionen aufgefangene Eluat, jeweils die Radionuklide ^{22}Na , ^{42}K , ^{86}Rb , ^{137}Cs enthaltend, wurde zur Reinheitskontrolle verwendet, indem in den einzelnen Fraktionen der Abfall der Radioaktivität mit dem G.M.Flüssigkeitszählrohr messend verfolgt wurde. Die Reinheit der getrennt vorliegenden Alkaliionen erwies sich als brauchbar. So zeigten die 1. und 4. Fraktion keinen merklichen Abfall, entsprechend ^{22}Na ($T_{1/2} = 2,6\text{a}$) und ^{137}Cs ($T_{1/2} = 33\text{a}$). In der 2. Fraktion wurde eine Halbwertszeit von 12,9 h bestimmt, entsprechend ^{42}K ($T_{1/2} = 12,5\text{ h}$) und in der 3. Fraktion wurde ein reiner Abfall von 17 d, entsprechend ^{86}Rb ($T_{1/2} = 18,6\text{d}$), gemessen. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der von KRAUS (11 + 12) angegebenen Trennung der Alkalielemente an ZP und ZW.

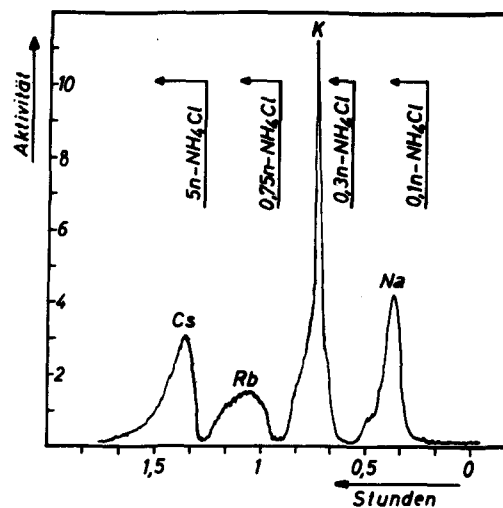


Abbildung 22

Trennung der Alkali-elemente an ZP_{H^+} -Form.

Die Abb. 22 zeigt graphisch den Verlauf der Elution, wie er durch Messung der Radioaktivität im Durchfluß und Übertragung auf einen Schreiber aufgezeichnet wird. In allen folgenden Versuchen, bei denen die Aktivität des Eluates mittels der Durchflußmethode gemessen und registriert wurde, ist die Radioaktivität in willkürlichen Einheiten gegen die Durchflußzeit aufgetragen worden.

b) Sr - Y - Trennungen

1.) Trennung: an $ZW_{NH_4^+}$ -Form, < 400 Maschen/cm²

Säulenfüllhöhe: 13cm ; \varnothing : 0,5cm

Aufgabe: $^{90}Sr + ^{90}Y$ (im Gleichgewicht) = 9000 I/M

pH - Wert: < 1

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,15 ml/min.

Eluierung: 1) Sr mit 5 n NH_4Cl

2) Y mit 2,5 n NH_4Cl + 1 n HCl

Das Eluat wurde mit einem automatischen Probenwechsler in Fraktionen zu 1 ml aufgefangen und laufend mit einem G.M.-Flüssig-

keitszählrohr die Radioaktivität gemessen. Der Verlauf der Eluierung wurde in Abb. 23 durch Auftragen der gemessenen Aktivität (in I/M) gegen ml - Eluat graphisch dargestellt.

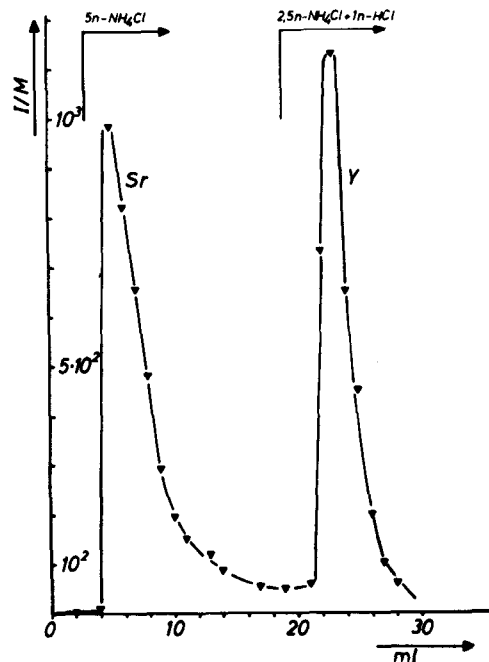


Abbildung 23

Trennung von Sr - Y an $ZW_{NH_4^+}$ -Form bei pH < 1

In den Fraktionen (5 - 12 ml) und (22 - 28 ml) wurde der Anstieg der Aktivität durch die ^{90}Y -Nachbildung resp. den Abfall der ^{90}Y -Aktivität über einen Monat gemessen. Die Fraktionen (5 - 12 ml) zeigten den für ^{90}Sr typischen Verlauf, der sich durch Anstieg der Radioaktivität - durch Nachbildung von ^{90}Y - bis zum konstanten $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ -Gleichgewichtswert ausdrückt. Die Radioaktivität in den Fraktionen (22 - 28 ml) fiel mit einer Halbwertszeit von 2,7 d ab ($=^{90}\text{Y}$, $T_{1/2}=2,7$ d). Im Bereich der Fraktionen (10 - 22) trat eine gewisse Überlappung von Sr und Y auf, so daß Fraktionen - entsprechend den Kurvenspitzen - herausgeschnitten werden müssen, um die Elemente in größter Reinheit zu erhalten.

2.) Aus dem Kurvenverlauf der in Abhängigkeit von der Wasserstoff-

ionenkonzentration am ZP und ZW (siehe Abb. 12 + 13) bestimmten K_D -Werte für Sr^{2+} und Y^{3+} ist ersichtlich, daß bei einem pH-Wert >3 die Affinität des Y^{3+} gegenüber den genannten Materialien stark abnimmt, während die des Sr^{2+} weiter zunimmt, um erst bei einem pH-Wert von 5 - 6 leicht abzufallen. Der durch Quotientenbildung beider K_D -Werte erhaltene Selektivitätskoeffizient $K_{Sr^{2+}/Y^{3+}}$ ändert bei $[H^+] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ das Vorzeichen und wird negativ (siehe Abb.18). An den Verbindungen ZP und ZW sollte daher eine Sr - Y- Trennung in der Weise möglich sein, daß Yttrium, arbeitet man bei einem pH-Wert >3 , von diesen Austauschern nur schlecht adsorbiert, bzw. als erstes Ion eluiert wird. Die Trennung der beiden Elemente wurde unter folgenden Bedingungen studiert:

Trennung: an $ZP_{NH_4^+}$ -Form, 256-400 Maschen/cm²

Aufgabe: $^{90}Sr + ^{90}Y$ (im Gleichgewicht) = 16000 I/M

pH-Wert: 4 - 5

Effluent:

Ø: 0,4cm Säulenfüll- höhe: cm	gemessene Aktivität im Effluent +)		Verhältnis $^{90}Sr/^{90}Y$ i. Effluent	^{90}Y -Ausbeute ++) %
	unmittelbar nach Trenng. I/M	nach 30 Tg. I/M		
6,5	2520	6	$2,4 \cdot 10^{-4}$	17,5
3,5	7900	10	$1,4 \cdot 10^{-4}$	55
0,5	9300	38	$4 \cdot 10^{-4}$	64,5

Tabelle 8 : ^{90}Y im Effluent bei verschiedenen Säulenfüllhöhen mit ZP und einem pH-Wert der Aufgabe: >3

Legende zu Tabelle 8 :

+) Aktivität gemessen im G.M.Flüssigkeitszählrohr. Zählvolumen = 10 ml

++) Von der im Flüssigkeitszählrohr gemessenen Gesamtzählrate = 16000 I/M ($^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ im Gleichgewicht), entfallen ca. 90% auf die β -Strahlung (=2,27 MeV) des ^{90}Y und 10% auf die β -Strahlung (=0,54 MeV) des ^{90}Sr . Die Anteile an der Gesamtzählrate wurden bestimmt, indem - nach Trägerzugabe zu einer im Gleichgewicht befindlichen $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ -Lösung - das ^{90}Y durch Ammoniak-Fällung von dem ^{90}Sr abgetrennt wurde. Nach Umfällung in Gegenwart von $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ als Rückhalteträger und Extrapolation der gemessenen Impulsrate auf den Zeitpunkt der Abtrennung, ergaben sich in mehreren Versuchen als Anteil der ^{90}Y -Strahlung an der Gesamtzählrate: 86,4%, 90%, 95,8% und 90,8%. Mittelwert: =90%

Eluierung: Eluierungsversuche nach erneuter Einstellung des $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ -Gleichgewichtes auf der ZP - Säule verliefen negativ mit: 0,01 - 3 n Natriumcitrat-Lösung, 0,5%iger Citronensäure, 0,1 n Ammoniumoxalat-Lösung als Eluierungsflüssigkeit.

3.) Trennung: an $\text{ZW}_{\text{NH}_4^+}$ -Form, <400 Maschen/cm²

Aufgabe: $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ (im Gleichgewicht) = 16000 I/M
pH - Wert: 4 - 5

Effluent:

Ø: 0,4cm Säulenfüll- höhe: cm	gemessene Aktivität im Effluent +)		Verhältnis $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ i. Effluent	^{90}Y -Ausbeute ++) %
	unmittelbar nach Trenng. I/M	nach 30 Tg. I/M		
12,5	2400 ⁺⁺⁺⁾	5	$2 \cdot 10^{-4}$	8,3
3,5	5750	38	$7 \cdot 10^{-4}$	40
0,6	11280	54	$5 \cdot 10^{-4}$	78

Tabelle 9 : ^{90}Y im Effluent bei verschiedenen Säulenfüllhöhen mit ZW und einem pH-Wert der Aufgabe: > 3

Legende zu Tabelle 9

+) wie zu Tabelle 8

++) wie zu Tabelle 8

+++) Aktivitätsaufgabe hier: 32000 I/M ^{90}Sr + ^{90}Y

Eluierung: Nach erfolgter Neueinstellung des ^{90}Sr + ^{90}Y -Gleichgewichtes (nach 27 Tagen) wurden an den Säulen mit einer Füllhöhe von 3,5 cm und 0,6 cm Eluierungsversuche mit 0,1 n Ammoniumoxalat-Lösung durchgeführt. Eine Citratpuffer-Lösung (pH = 5,5) konnte zur Elution nicht benutzt werden, da sich der Austauscher darin auflöste.

Von der Säule mit einer Austauscher-Füllhöhe von 3,5 cm konnten mit 3 ml 0,1 n Ammoniumoxalat-Lösung 955 I/M (gemessen in 10 ml im G.M.Flüssigkeitszählrohr) eluiert werden, entsprechend einer ^{90}Y -Ausbeute von nur 6,6%. Das $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Verhältnis betrug in diesem Eluat: $7 \cdot 10^{-4}$.

Von der Säule mit 0,6 cm Füllhöhe wurden mit 0,1 n Ammoniumoxalat-Lösung 2260 I/M = 15,7% eluiert, mit einem $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Verhältnis von: $6 \cdot 10^{-4}$.

Bei einer 2. Elution mit 8 ml 0,1 n $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung lag im Eluat eine höhere Ausbeute von 50%, mit dem allerdings schlechteren $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Verhältnis: $1 \cdot 10^{-2}$, vor.

Diese Versuche zeigten, daß unter den angeführten Bedingungen eine einmalige Abtrennung des ^{90}Y vom ^{90}Sr mit brauchbarem Ergebnis durchgeführt werden kann. Eine kontinuierliche Abtrennung nach jeweils erfolgter Gleichgewichtseinstellung (" ^{90}Y - Kuh"), erscheint unter den gewählten Arbeitsbedingungen als unzureichend.

c) Ca - Sc - Trennung

1.) Trennung: an $ZM_{NH_4^+}$ -Form, $\ll 400$ Maschen = cm^2

Säulenfüllhöhe: 12 cm; \varnothing : 0,6 cm

Aufgabe: $^{45}Ca = 7,4 \cdot 10^4$ I/M

pH - Wert: 4

$^{46}Sc = 3660$ I/M

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,18 ml/min.

Eluierung: 1) Ca mit 1,5 n NH_4Cl

2) Sc mit 2,5 n NH_4Cl + 0,05 n HCl

Beide Elemente werden scharf voneinander getrennt, Calcium in 8 ml Eluat zu 92% und Scandium zu 96,5% in 14 ml eluiert.

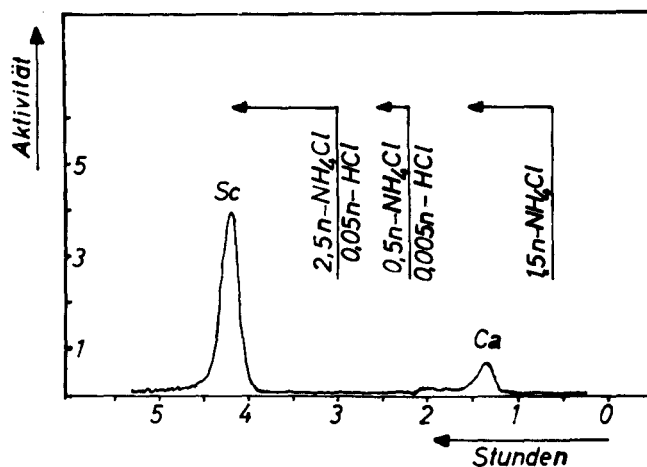


Abbildung 24 : Trennung Ca - Sc an $ZM_{NH_4^+}$ -Form

2.) Trennung: an Ultramarin-Niedergeschlagen, NH_4^+ -vorbehandelt, auf Asbestfaser.

Säulenfüllhöhe: 10 cm ; \varnothing : 0,5 cm

Aufgabe: $^{45}Ca = 7,5 \cdot 10^4$ I/M

pH - Wert: 4

$^{46}Sc = 5940$ I/M

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,15 ml/min.

Eluierung: 1) Ca mit 1,5 n NH_4Cl

2) Sc erst mit 2,5 n NH_4Cl + 1 n HCl unter
Zersetzung (H_2S -Abgabe) des Materials

Hierbei wird das Calcium in 18 ml zu 79,5% und das Scandium in
22 ml zu 82,5% eluiert.

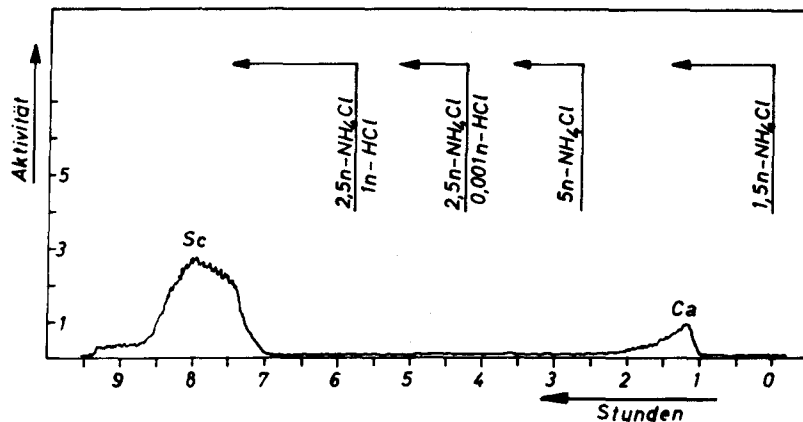


Abbildung:25 Ca - Sc- Trennung an Ultramarin, NH_4^+ -vor-
behandelt, auf Asbestfaser

3.) Trennung: an Ultramarin-Niedergeschlagen, NH_4^+ -vorbehandelt,
gekörntes Material ohne Asbest.

Säulenfüllhöhe: 14,5cm ; \varnothing : 0,6cm

Aufgabe: $^{45}\text{Ca} = 6,8 \cdot 10^4$ I/M

pH - Wert: 4

$^{46}\text{Sc} = 4800$ I/M

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,18 ml/min.

Eluierung: 1) Ca mit 1,5 n NH_4Cl

2) Sc mit 0,1 n Weinsäure, unter gleichzeitiger
Zersetzung (H_2S -Abgabe) des Materials.

Das Calcium wird in 21 ml zu 78% und Scandium in 16 ml zu 92,3%
eluiert.

Auch hier ist der Elutionsverlauf durch Messung der Radioaktivität
im Durchfluß und Übertragung auf einen Schreiber aufgezeichnet
worden, Abbildung 26.

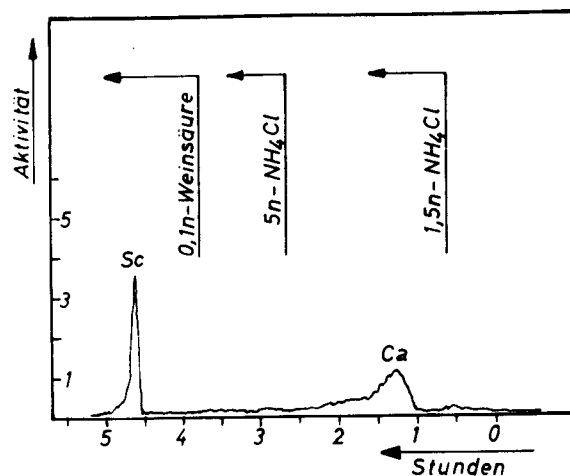


Abbildung 26 : Ca - Sc- Trennung an Ultramarin,
 NH_4^+ -vorbehandelt, gekörntes Material ohne Asbest.

4.) Trennung: an $\text{ZW}_{\text{NH}_4^+}$ -Form, $< 400 \text{ Maschen/cm}^2$

Säulenfüllhöhe: 9cm; \varnothing : 0,4cm

Aufgabe: $^{45}\text{Ca} = 7,7 \cdot 10^4 \text{ I/M}$

pH - Wert: 4

$^{46}\text{Sc} = 6300 \text{ I/M}$

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,36 ml/min.

Eluierung: 1) Ca mit 1,5 n NH_4Cl

2) Sc mit 2,5 n NH_4Cl + 1 n HCl

Calcium wird in 15 ml zu 85,5% , Scandium in 19 ml zu 95% eluiert.

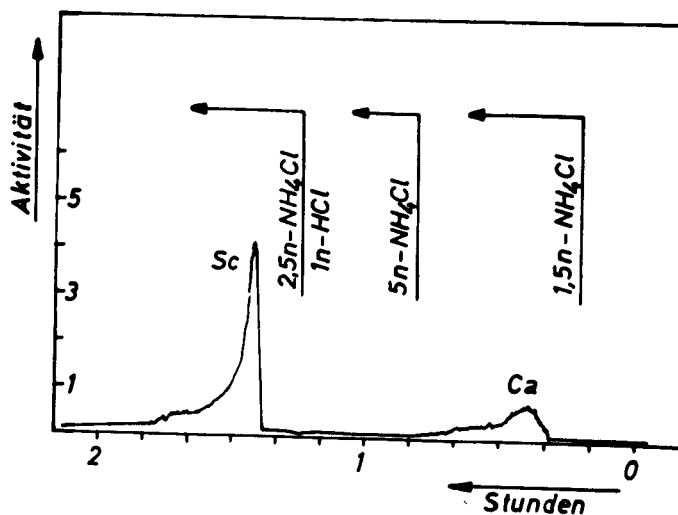


Abbildung 27 : Ca-Sc-Trennung an $\text{ZW}_{\text{NH}_4^+}$ -Form

Nach den oben angeführten Methoden kann Calcium von Scandium mühelos mit recht guter Ausbeute abgetrennt werden. Dadurch besteht die Möglichkeit, trägerfreies ^{45}Ca , wie es durch Reaktorbestrahlung nach der Reaktion $^{45}\text{Sc} (n,p) ^{45}\text{Ca}$ erhalten werden kann, herzustellen. Nach R.MÜNZE (46) beträgt der maximale Wirkungsquerschnitt für die ^{45}Ca - Bildung durch n,p - Reaktion: $\sigma = 83$ mbarn, der theoretische Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion im Reaktor: $\sigma_{\text{theor.}} = 13$ mbarn. Der experimentelle Wirkungsquerschnitt wurde zu: $\sigma_{\text{exp.}} = 9 \pm 1$ mbarn bestimmt.

d) Sc - Y-Trennung

Trennung: an ZW_{H^+} -Form, < 400 Maschen/ cm^2

Säulenfüllhöhe: 10cm ; \varnothing : 0,5cm

Aufgabe: $^{90}\text{Y} = 2800$ I/M

$^{46}\text{Sc} = 2600$ I/M

pH - Wert: 3,5

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,27 ml/min.

Eluierung: 1) Y mit 7 ml 5 n NH_4Cl

2) Sc mit 8 ml 2,5 n NH_4Cl + 0,5 n HCl

In den 7 ml des ersten Eluates wurden, korrigiert auf den Zeitpunkt der Abtrennung, 2200 I/M = 78,5% der aufgegebenen ^{90}Y - Aktivität gemessen. Über 5 Halbwertszeiten entsprach der Abfall dem des $^{90}\text{Y} = 2,7$ d.

Die 8 ml des 2. Eluates enthielten eine Aktivität von 2800 I/M, deren anfänglich leicht gebogene Zerfallskurve von zwei Komponenten (^{46}Sc mit etwas ^{90}Y) herrührte. Durch Kurvenanalyse ermittelt, waren hiervon ca. 600 I/M dem ^{90}Y zuzuordnen. Hieraus geht hervor, daß eine gewisse, gegenseitige Überlappung beider Spezies während der Elution auftrat. Um eine größere Reinheit der getrennten Ionen zu erzielen, sollten Fraktionen separiert

werden, die hauptsächlich die Maxima der Elutionskurve einbeziehen.

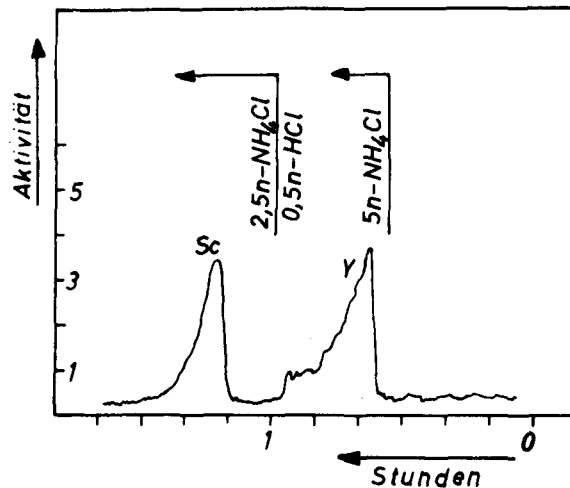


Abbildung 28 : Sc-Y-Trennung an ZW_{H^+} -Form

e) Na - Cs-Trennung

Trennung: an Ultramarin-Niedergeschlagen, NH_4^+ -vorbehandelt
auf Asbestfaser.

Säulenfüllhöhe: 9cm ; ϕ : 0,6 cm

Aufgabe: $^{137}\text{Cs} = 4100 \text{ I/M}$

$^{22}\text{Na} = 3200 \text{ I/M}$

pH - Wert: 3,5

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,15 ml/min.

Eluierung: ^{137}Cs mit 0,1 - 5 n NH_4NO_3

auch mit 1 - 3 n KCl keine Eluierung von ^{22}Na .

Die Radioaktivität des in Fraktionen zu je 1 ml mit einem Probenwechsler gesammelten Eluates wurde im G.M.Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die so ermittelte Aktivität in Impulsen/Minute gegen ml-Eluat aufgetragen, ist in Abbildung 29 graphisch dargestellt worden.

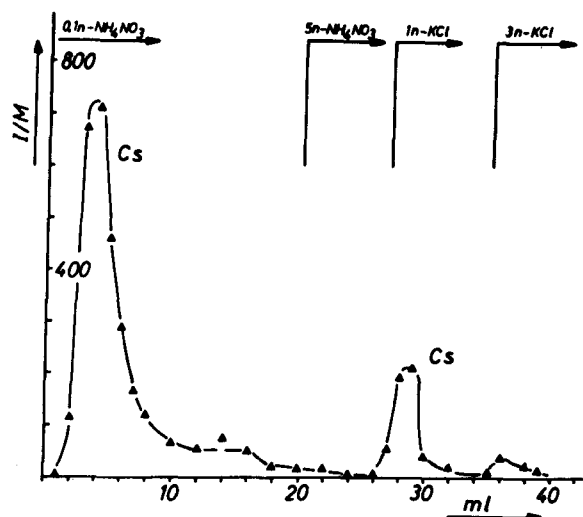


Abbildung 29: Na-Cs- Trennung an Ultramarin,
 NH_4^+ -vorbehandelt, auf Asbestfaser.

Während der Elution des ^{137}Cs blieb die ^{22}Na -Aktivität fest in der obersten Zone der Säule und auch die mit 1-3 n KCl eluierbare Aktivität erwies sich nach Fällung mit HClO_4 (hierzu Trägerzugabe von 20 mg NaCl und 20 mg KCl) als ^{137}Cs , in der Waschflüssigkeit (96%iger Alkohol + 0,2% HClO_4) konnte keine Radioaktivität gemessen werden. Die eluierbare Aktivität konnte also nur als ^{137}Cs angesehen werden und betrug 94,5% der aufgegebenen Menge. Dieser Effekt war auf Grund der zuvor bestimmten K_D -Werte: Na = 200, Cs = 21, zu erwarten.

f) K₂ - Cs- Trennung

Trennung: an Ultramarin-Niedergeschlagen, Na^+ -vorbehandelt, ohne Asbestfaser

Säulenfüllhöhe: 5cm ; \varnothing : 0,7cm

Aufgabe: ^{137}Cs = 7000 I/M

^{42}K = 12000 I/M

pH - Wert: 4

Effluent: keine Aktivität

Eluierungsgeschwindigkeit: 0,33 ml/min.

Eluierung: ^{137}Cs mit 0,1 n NH_4NO_3 zu 86,5%

Mit 1 n NH_4NO_3 konnte noch etwas Cs eluiert werden.

Durch Steigerung der Konzentration des Eluierungsmittels bis 5-normal und selbst mit 5 n NaCl und 0,25 n NaClO_4 konnte kein Kalium eluiert werden, es haftete fest im oberen Bereich der Säule.

Dieses Verhalten war auch hier auf Grund der K_D -Werte: $K = 160$, $\text{Cs} = 21$, vorausszusagen. Der Kurvenverlauf der Elution, wie er mittels Durchflußzählung erhalten wurde, ist in Abbildung 30 dargestellt worden.

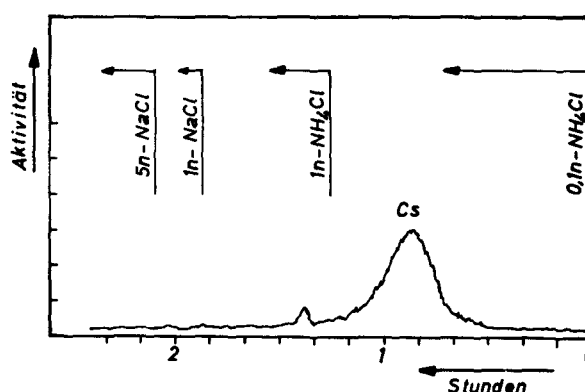


Abbildung 30 : K-Cs-Trennung an Ultramarin-Niederschlag Na^+ -vorbehandelt.

g) ^{223}Fr - Abtrennung von ^{231}Pa (in K_2PaF_7) und seinen Folgeprodukten.

Das ^{231}Pa ($T_{1/2} = 3,2 \cdot 10^4 \text{ a}$) zerfällt durch zwei α -Zerfälle über ^{227}Ac ($T_{1/2} = 21,7 \text{ a}$) in das Alkali-Element ^{223}Fr ($T_{1/2} = 21 \text{ min.}$).

Im radioaktiven Gleichgewicht mit ^{227}Ac treten ferner ^{227}Th ($T_{1/2} = 18,9 \text{ d}$), ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,2 \text{ d}$), ^{219}Rn ($T_{1/2} = 3,9 \text{ sec.}$), ^{215}Po ($T_{1/2} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ sec.}$), ^{211}Pb ($T_{1/2} = 36,1 \text{ min.}$), ^{211}Bi ($T_{1/2} = 2,16 \text{ min.}$) und ^{207}Tl ($T_{1/2} = 4,76 \text{ min.}$) in der Hauptzerfallsreihe auf. Außer ^{223}Fr und ^{207}Tl , die in 1-wertigem Zustand gebildet

werden können, dürften alle übrigen gebildeten Isotope in höheren

Wertigkeitsstufen vorliegen.

Bei der Aufnahme der Verteilungskoeffizienten (K_D -Werte) am Ultramarin-Niedergeschlagen, Na^+ -vorbehandelt, konnte festgestellt werden, daß mit zunehmendem Ionenradius die Austauschfähigkeit innerhalb der Alkaligruppe abnahm (wie es mit Na-Cs- und K-Cs-Säulentrennungen bestätigt werden konnte), bei 2-wertigen Ionen zunahm und bei 3-wertigen Ionen gleichermaßen hoch lag (siehe Tabelle 4).

Hiernach erschien es denkbar, daß die im Gleichgewicht vorhandenen Ionen Pa^{5+} (Ionenradius = 1,05 Å), Ac^{3+} (1,11 Å), Th^{4+} (1,1 Å), Ra^{2+} (1,52 Å), Pb^{2+} (1,32 Å) und Bi^{5+} (0,74 Å) von einer Ultramarin-Austauschersäule festgehalten werden würden, Fr^+ (1,75 Å) und Tl^+ (1,49 Å) jedoch im Effluent auftreten müßten.

Zur Untersuchung standen einige Milligramm $\text{K}_2^{231}\text{PaF}_7$ zur Verfügung. Ca. 3mg wurden 4 Mal mit H_2SO_4 zur Zerstörung des Fluor-komplexes abgeraucht. Das nicht ganz zur Trockene abgerauchte Sulfat wurde dann in 5,8 ml Wasser gelöst; die erhaltene Lösung war klar.

2,9 ml dieser Lösung, auf 10 ml verdünnt, wurden mit 1,37 n- NH_4OH gegen Methylorange neutralisiert (pH=3), Verbrauch = 0,3 ml, damit betrug die NH_4Cl -Konzentration ca. 0,04 normal. Diese Lösung wurde anschließend auf eine Ultramarin-Säule, Na^+ -vorbehandelt, Siebfraktion 100-196 Maschen/cm², Säulenfüllhöhe = 4 cm, Durchmesser = 0,5 cm, aufgegeben.

Im Effluent der Aufgabe - und in, bei Vorversuchen mit 0,1-0,5 n NH_4Cl Lösung (jeweils 5 ml) als Eluierungsflüssigkeit, erhaltenen Eluat - wurde mit dem G.M.Flüssigkeitszählrohr die β -Strahlung des darin enthaltenen Isotopengemisches gemessen und der Zerfall über ca. 1 Stunde verfolgt. Entsprechend den Erwartungen zeigte

sich hier ein zunächst rascher - etwa der Halbwertszeit des ^{207}Tl entsprechender - Abfall, dann ein leichter Anstieg, der durch Nachbildung des β -Strahlers ^{211}Pb aus vermutlich nicht vollständig adsorbiertem ^{223}Ra erklärt werden könnte. Dieses Radioisotopengemisch wurde nicht genauer untersucht, es zeigte sich jedoch, daß zur Reindarstellung des eluierten ^{223}Fr zusätzlich noch eine Fällung der mitausgewaschenen Radionuklide nötig war. Hierzu wurden zu 5 ml Eluat (0,5 n NH_4Cl) ca. 20mg BaCl_2 und ca. 20mg TlNO_3 als Träger gegeben, mit einem leichten Überschuß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und KJ als BaSO_4 und TlJ gefällt, die Niederschläge abzentrifugiert (oder besser auf ein Membranfilter abfiltriert) und in der überstehenden klaren Lösung der Abfall der β -Aktivität mit dem G.M. Flüssigkeitszählrohr messend verfolgt. Von der Elution, die innerhalb 2 Minuten erfolgte, bis zur Messung wurden 5 - 10 Minuten benötigt. Die gemessene Aktivität fiel mit einer Halbwertszeit von 21 - 22 Minuten - entsprechend dem ^{223}Fr - über 60 min. gerade ab (ca. 3 Halbwertszeiten), danach ging der gradlinige Zerfall des ursprünglich reinen ^{223}Fr in eine längerlebige Komponente über, die den Tochteraktivitäten zugeordnet werden muß. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen von E.K.HYDE (42).

Nach jeweiliger Gleichgewichtseinstellung des ^{223}Fr mit an der Säule adsorbiertem ^{227}Ac (etwa 4 Stunden), wurde nach der oben beschriebenen Methode mehrmals das ^{223}Fr mit je 5 ml 0,5 n NH_4Cl eluiert und isoliert. Die im G.M.Flüssigkeitszählrohr gemessenen, auf den Zeitpunkt der Elution extrapolierten Aktivitäten betru-

gen:

1)	1960	I/M
2)	1970	I/M
3)	1900	I/M
4)	1900	I/M
5)	1900	I/M

Mittelw. : 1926 I/M (A)

Zur Kontrolle ob bei Aufgabe der in 2,9 ml vorhandenen, im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Aktivität, ^{227}Ac eventuell nicht adsorbiert, oder bei der nachfolgenden Elution mit 0,5 n NH_4Cl von der Ultramarinsäule miteluiert wurde, ist in den restlichen 2,9 ml (der ursprünglich 5,8 ml Originallösung) nach der von HYDE (41,42) angegebenen Methode zur "Trägerfreien Fällung des Francium mit Kieselwolframsäure" die in dem aliquoten Teil vorhandene ^{223}Fr -Aktivität bestimmt worden. In wiederholten Abtrennungen mit Hilfe dieser Methode wurden Aktivitäten von:

- | | | |
|----|----------|-----|
| 1) | 2000 I/M | (B) |
| 2) | 1650 " | |
| 3) | 1750 " | |
| 4) | 1330 " | |

erhalten, die stets einen über 60 Minuten gradlinig erfolgenden Abfall, mit einer Halbwertszeit von 21 - 22 Minuten, entsprechend $T_{1/2} = 21$ min. des ^{223}Fr . zeigten. Hierbei ist der erste Wert (= 2000 I/M) als Vergleichswert, zu der von der Ultramarinsäule eluierten ^{223}Fr -Aktivität, anzusehen, da wie ADLOFF (47) berichtete, die Francium-Aktivität nach mehrmaliger Abtrennung durch Kieselwolframsäure-Fällung 25% oder mehr unterhalb der ursprünglichen Menge liegen kann.

Zur Ausbeutebestimmung wurden die oben beschriebenen Versuche mit Cs^{137} (als Leitisotop an Stelle von Francium) durchgeführt. Von einer, analog der bei den Francium-Versuchen verwendeten, Ultramarin-Säule wurde das ^{137}Cs vollkommen festgehalten und konnte mit 5 ml 0,5 n NH_4Cl Lösung zu etwa 88% eluiert werden. Die ebenfalls mit ^{137}Cs als Leitisotop durchgeführte Kieselwolframsäure-Fällung ergab im Mittel gleichfalls eine Ausbeute an mit-gefälltem ^{137}Cs von ca. 88%.

Demzufolge sind die auf 100% umgerechneten, von aliquoten Teilen

durch Elution von der Ultramarin-Säule resp. Fällung mit Kieselwolframsäure erhaltenen und zu vergleichenden, ^{223}Fr - Aktivitäten:

$$\underline{(A) = 2190 \text{ I/M}} \quad \text{und} \quad \underline{(B) = 2270 \text{ I/M}}$$

Diese innerhalb der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung läßt den Schluß zu, daß von einer - wie oben beschriebenen - Ultramarin-Säule, ^{227}Ac quantitativ gebunden wird und auch mit 0,5 n NH_4Cl Lösung von der Säule nicht merklich eluierbar ist. Das erlaubt, nach Neueinstellung des ^{227}Ac - ^{223}Fr - Gleichgewichtes innerhalb 4 Stunden, eine kontinuierliche Abtrennung von ^{223}Fr .

V.) Diskussion

Die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten in unterschiedlichen Wasserstoffionenkonzentrationen, Abb.: 12, 13, 14 zeigen bis zu einem pH-Bereich: 2 - 3 einen, dem Massenwirkungsgesetz folgenden, Anstieg und biegen mit größer werdendem pH-Wert von diesem Verlauf ab. Mit weiterem Anstieg des pH-Wertes macht sich ein Absinken der K_D -Werte bemerkbar, nachdem - besonders ausgeprägt bei den 3-wertigen Ionen Sc^{3+} und Y^{3+} - ein Maximum durchlaufen wurde. Dieses Verhalten dürfte dadurch erklärt werden können, daß mit steigendem pH-Wert eine hydrolytische Abspaltung von Phosphat, Wolframat resp. Molybdat und eine damit verbundene Veränderung des Austauschermaterials auftritt.

Untersuchungen von LARSEN (48) über den Phosphatverlust an Zirkon-Phosphat in Abhängigkeit vom pH-Wert ergaben: 0,2 - 0,8% P_2O_5 -Verlust zwischen pH = 1 und 6, und 3,95% bei pH = 8. Tatsächlich weisen die am ZP bestimmten K_D -Werte für die untersuchten Alkali- und Erdalkalitionen im pH-Bereich: 3 - 7 kaum eine fallende Tendenz auf, der starke Abfall der Sc- und Y- K_D -Werte bei pH > 2,5, ist durch Hydrolyse dieser Ionen mit steigendem pH-Wert erklärbar. Das am ZW und ZM auch für die Alkali- und Erdalkalitionen beobachtete Absinken der K_D -Werte mit ansteigendem pH-Wert, beruht vermutlich auf stärkerer hydrolytischer Zersetzung dieser Verbindungen. So zeigten Versuche, daß in destilliertem Wasser (pH = 6,5) ZW zu 0,7 g/Liter und ZM zu 0,9 g/l gegenüber ZP = 0,5 g/Liter löslich ist. Auch Unterschiede des Hydratationsgrades dürften für die Merkmale der in den Abbildungen 12 bis 16 dargestellten Ergebnissen eine Rolle spielen. Durch Überlagerung der genannten Effekte, die durch das Vorhandensein von austausch-

baren Ionen verschiedener Wertigkeiten und die uneinheitliche Zusammensetzung der Minerale "Pelagic Clay" und "Glaukonit" bedingt sind, können wir kaum erwarten, die in den Abbildungen 15 und 16 dargestellten Resultate eindeutig theoretisch erklären zu können.

Von grundsätzlicher Bedeutung für die Ionenaustauschereigenschaften der Zirkonverbindungen sind ihre Herstellungsbedingungen. So werden noch von den verschiedenen Autoren (11,12,13,24,37,48,49) unterschiedliche Molverhältnisse der Fällungskomponenten angegeben. Beim Vergleich der dort aufgeführten Eigenschaften, haben jedoch die bei der vorliegenden Arbeit gewählten Darstellungsmethoden Produkte geliefert, deren Ionenaustauscher-Merkmale recht günstig zu beurteilen sind. Aber gerade in dieser Hinsicht sind noch große Entwicklungsmöglichkeiten gegeben. Hier noch weitere Untersuchungen durchzuführen, wäre sehr wertvoll und man sollte anstreben, analog den organischen Harz-Ionenaustauschern, auch anorganische Materialien mit kontrollierbarem "Vernetzungsgrad" zu bekommen.

Es wurden in den hier zusammengestellten Untersuchungen auch die Eigenschaften zweier Montmorillonite verschiedenen Fundortes geprüft. Diese Studien mußten sich auf die Bestimmung einiger K_D -Werte und die Aufnahme der pH-Titrationskurven beschränken. Die in Tabelle 4 und Abbildung 10 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, daß diese Materialien relativ gute Selektivitätseigenschaften besitzen und daher eventuell zur Beseitigung von Radionukliden aus größeren Flüssigkeitsmengen (durch Einrühren der Montmorillonite und nachfolgendem Absaugen) Verwendung finden könnten. Das Ionenaufnahmevermögen (Kapazität) ist bei den synthetischen Zirkonverbindungen allerdings sehr viel größer. Säulentrennversu-

che wurden wegen der schlechten Handhabung der natürlichen Tone (starke Quellung durch Wasseraufnahme und ein dadurch bedingtes Verstopfen der Säule) nicht durchgeführt. Bei geeigneter Verteilung dürften aber mit diesem Material - entsprechend den K_D -Werten - recht gute Trennerfolge erzielt werden können.

Im weiteren wurden "Mangan-Knollen" untersucht, d.h. ein Brausteinsediment, das auf dem Boden der Tiefsee wächst, im wesentlichen aus Mangan-Oxyd und Eisen-Oxyd besteht (50) und Fe, Pb, Ra und Ionium angereichert hat (51). Mit K_D -Werten $>10^4$ für Ca^{2+} , Sc^{3+} und Y^{3+} in 0,1 n NH_4NO_3 -Lösung (siehe Tabelle 4), zeigten diese Mangan-Knollen recht große Selektivitäten für höherwertige Ionen, welche eine Anreicherung der oben genannten Elemente aus dem Meerwasser verstehen läßt.

Nach BUSER und GRAF (51) dürften die Alkaliionen gegen Mn^{2+} -Ionen ausgetauscht werden, dies ergab sich aus Ionenaustausch-Experimenten an Mangan-II-Manganiten mit hexagonaler Doppelschichtstruktur. Das Mn^{2+} ist als Hydroxyd in fehlgeordneten Zwischengitterschichten, d.h. zwischen den gut geordneten Hauptschichten des MnO_2 eingebettet. Auch BUTLER und THIRSK (52) zeigten, daß K^+ -Ionen in α - MnO_2 durch NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} und Ba^{2+} ersetzt werden kann. Daß es sich bei der Aufnahme von Rb^+ und Cs^+ an Mangan-Knollen in erster Linie um einen echten Ionenaustausch handelt, wird aus eigenen Experimenten ersichtlich. Trägt man nämlich die ermittelten K_D -Werte von $\text{Rb}^+ = 3,8; 25; 63$; und $\text{Cs}^+ = 5; 33; 119$, gegen die Ionenkonzentration: $= 0,1; 0,01; 0,001$ mval/ml, in doppelt-logarithmischem Maßstab auf, so resultieren Geraden der Neigung ≈ -2 , wie es nach dem Massenwirkungsgesetz für einen Ionenaustausch 2-wertiger gegen 1-wertige Ionen zu erwarten ist. So stellte auch GOSH (53) an Manganoxydhydraten fest, daß zwischen den

freigesetzten H^+ -Ionen und der Menge der adsorbierten Metallionen durchaus Parallelität besteht. Dies spricht ebenfalls für echten Ionenaustausch.

Säulentrennversuche, an mit NaCl und NH_4Cl vorbehandeltem Material ergaben keine befriedigenden Ergebnisse, da die K_S -Werte, besonders der Alkaliionen, sehr klein sind.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Ergebnisse an synthetischem Ultramarin ($NaCl$ und NH_4Cl vorbehandelt) geben die K_D -Werte der Alkali-elemente in 0,1 n NH_4NO_3 -Lösung wieder. Sie lassen eine interessante Umkehr der Affinitätsreihenfolge erkennen. Hier $Na > K > Rb \approx Cs$, gegenüber einer für die hydratisierten Ionen typischen Folge: $Na < K < Rb < Cs$. Es liegt nahe anzunehmen, daß bei dem untersuchten Ultramarin nicht die hydratisierten Ionen mit einem effektiven Ionenradius^{+) von $Na^+ = 2,8 \text{ \AA}$; $K^+ = 1,9 \text{ \AA}$; $Rb^+ = 1,8 \text{ \AA}$; $Cs^+ = 1,8 \text{ \AA}$ ausgetauscht werden, sondern eher, daß die nackten Ionenradien^{++) $Na^+ = 0,98 \text{ \AA}$; $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$; $Rb^+ = 1,49 \text{ \AA}$; $Cs^+ = 1,65 \text{ \AA}$ für die Möglichkeit eines Ionenaustausches im Ultramarin-Gerüst bestimmend sind.}}

Die Zusammensetzung der natürlichen Ultramarine entspricht etwa der Formel $Na_8Al_6Si_6O_{24}S_2$. Die genannte Zusammensetzung des hier untersuchten synthetischen Materials war uns leider nicht bekannt, sie dürfte sehr abhängig von den Herstellungsbedingungen sein. Wir dürfen jedoch annehmen, daß für alle Ultramarine das Silikatgerüst charakteristisch ist, indem das Verhältnis $SiO_2 : Al_2O_3$ bei allen Umsetzungen praktisch unverändert bleibt und maßgebend für die typische Gitterstruktur ist (54). In den Hohlräumen dieses Tetraedernetzes sind nur 8 Na-Ionen bzw. -Atome und 2 S-Ionen

^{+) nach H. Pallmann, Bodenkundl. Forschungen 6, 21 (1938)}

^{++) nach Goldschmidt, in D'Ans u. Lax, Taschenbuch f. Chemiker und Physiker, Springer-Verlag, Berlin, 1943.}

bzw. -Atome an bestimmten Plätzen fixiert, die restlichen Na- und S- Ionen bzw. -Atome sind im Gitter nicht ortsfest gebunden, sondern als "vagabundierende" Bestandteile des Elementarkomplexes aufzufassen. Die Fähigkeit, daß die Ultramarine das Natrium gegen andere Elemente austauschen können, wurde erstmalig von B. UNGER (55) beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit interessierte es zu wissen, ob ein Zusammenhang zwischen der Austauschbarkeit eines Ions und dessen Ionenradius besteht, d.h. ob das im Ultramarin vagabundierende Natrium nur gegen Ionen bis zu einem bestimmten Ionenradius ausgetauscht werden könnte, ohne daß Druck oder höhere Temperaturen angewandt werden.

Hierzu wurde das Ultramarin-Präparat mit NaCl-Lösung vorbehandelt und dann mit ^{22}Na (zur Markierung) geschüttelt. Von 1520 I/M (gemessen im G.M.Flüssigkeitszählrohr) wurden 1490 I/M vom Ultramarin aufgenommen. Das so erhaltene, ^{22}Na -markierte Material, wurde nun bis zur Gleichgewichtseinstellung in einzelnen Ansätzen mit 0,1-normaler -LiCl, -NaCl, -KCl, - NH_4Cl , -RbCl, -CsCl, - CaCl_2 , - BaCl_2 , - YCl_3 und ScCl_3 -Lösung geschüttelt. Dem Verteilungskoeffizienten entsprechend, wurden hierbei ^{22}Na -markierte Na-Ionen des Ultramarins, durch die von außen angebotenen Ionen ausgetauscht. Hierbei wurden folgende K_D -Werte bestimmt:

$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$									
1	26	10	4,8	3,3	1,9	2,24	2,43	13,4	6,3

Das ergibt innerhalb der Wertigkeitsgruppen eine - von links nach rechts abnehmende - Reihenfolge der untersuchten Ionen-Spezies in der Austauschbarkeit ((Ionenradien (\AA) in Klammern)), ent-

sprechend: $\text{Na}^+(0,95 \text{ \AA})$ $\text{K}^+(1,33 \text{ \AA})$ $\text{NH}_4^+(1,43 \text{ \AA})$ $\text{Rb}^+(1,49 \text{ \AA})$
 $\text{Cs}^+(1,67 \text{ \AA})$ $\text{Li}^+(0,78 \text{ \AA})$; $\text{Ca}^{2+}(1,06 \text{ \AA})$ $\text{Ba}^{2+}(1,43 \text{ \AA})$;
 $\text{Sc}^{3+}(0,83 \text{ \AA})$ $\text{Y}^{3+}(1,06 \text{ \AA})$.

Hieraus geht wohl deutlich hervor, daß eine Beziehung zwischen dem Ionenradius und der Austauschfähigkeit des betrachteten Ions besteht. Als Grenze für eine Austauschbarkeit gegen das im Ultramariningitter vagabundierende Na^+ , dürfte hiernach etwa der Radius $1,4 \text{ \AA}$ angesehen werden können. Das Herausfallen des Li^+ -Wertes aus dieser Reihe, kann allerdings - unter der Voraussetzung, daß der Ionenradius des nackten Ions die Austauschfähigkeit bestimmt - nicht gedeutet werden. Kleinere Schwankungen, wie sie bei Ca^{2+} und Ba^{2+} auftreten, sind durch eine zusätzliche Adsorption der Ionen am Silikatgerüst erklärbar.

Daß es sich bei dem Austausch im Ultramariningitter in erster Linie um einen echten Ionenaustausch gegen die Na^+ -Ionen handelt, zeigen auch die Na-K_D -Werte, die bei unterschiedlichem Ionenangebot bestimmt wurden: $0,1 \text{ mval/ml}$, $K_D=284$; 1 mval/ml , $K_D=34$; 10 mval/ml , $K_D=3,5$. Diese K_D -Werte gegen die dazugehörigen Ionenkonzentrationen in doppelt-logarithmischem Maßstab aufgetragen, ergeben eine Gerade der Neigung -1 und werden damit der Forderung des Massenwirkungsgesetzes gerecht. Diese Experimente erlaubten es, von vornherein, eine Abschätzung der Erfolgsaussichten für eine mögliche Abtrennung des ^{223}Fr von ^{231}Pa und ^{227}Ac und Folgeprodukte vorzunehmen. Dies wurde durch die Ergebnisse auf Seite 66 bestens bestätigt, denn hier konnte im Versuch gezeigt werden, daß das ^{223}Fr - gegenüber den höherwertigen Radionukliden- eine nur geringe Affinität zum Ultramarin besitzt und somit eine nahezu selektive Eluierung ermöglicht wird. Ähnliche Abschätzungen ließen sich auch mit Hilfe der an ZP, ZW und ZM bestimmten

K_D -Werte anstellen. Bemerkenswert ist hier vor allem, daß Francium an diese Austauscherart (vom Typ ZP) sehr stark gebunden wird. Der am Ultramarin gefundene Sachverhalt kann bei diesen Verbindungen nicht vorliegen (wie aus den K_D -Werten Seite 37 abzulesen ist), vielmehr werden hier die Radien der hydratisierten Ionen die Affinitätsreihenfolge der Elemente an diesen Materialien bestimmen.

Mit diesen anorganischen Kationenaustauschern ist dem experimentierenden Radiochemiker also ein brauchbares Mittel in die Hand gegeben, um schwierige Trennungen von (auch trägerfreien) Radionuklidgemischen vornehmen zu können. Im Gegensatz zu klassischen Methoden können hiermit Radioisotope in recht kurzer Zeit voneinander separiert werden, zum anderen bietet sich der Vorteil, daß man die Austauschermaterialien auch mit hohen Strahlendosen belasten kann. Solche anorganischen Ionenaustauschersäulen können leicht abgeschirmt und vollautomatisch betrieben werden.

Von nicht geringerem Interesse sind geeignete anorganische Stoffe aber auch für die Dekontaminierung radioaktiver Abwässer. Auf Grund ihrer Temperatur- und Strahlenresistenz haben sie schon erste Verwendung in Reaktor-Kühlsystemen gefunden. Sie helfen dabei die Atomkernenergie dem Menschen nutzbar zu machen und die Gefährdung zu bannen.

VI.) Zusammenfassung.

Beim Arbeiten mit stärker radioaktivem Material bietet die hohe Strahlenresistenz der anorganischen Ionenaustauscher große Vorzüge gegenüber der Verwendung von organischen Austauschern. So erwies es sich als wünschenswert, die Eigenschaften dieser Verbindungen eingehender zu studieren und nach neuen, möglicherweise noch leistungsfähigeren anorganischen Austauschern zu suchen.

Es wurde daher an den Verbindungen: Zirkon-Phosphat, -Wolframat und -Molybdat, sowie den Mineralien "Pelagic Clay" und Glaukonit, das Austausch- bzw. das Reaktionsverhalten der Ionen Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration studiert. An Hand der Charakterisierung durch die Verteilungs- und Separations-Koeffizienten konnten so auch neue Möglichkeiten für Trennungen der verschiedensten Ionenarten aufgezeigt werden. Einige Anwendungen für die praktische Radiochemie, beispielsweise die Separation des Ionenpaares Ca^{2+} - Sc^{3+} , welches für die Isolierung von trägerfreiem ^{45}Ca , nach $^{45}\text{Sc} (n,p) ^{45}\text{Ca}$, Bedeutung hat, wurden erarbeitet. Hierbei ließ sich im Säulenversuch eine einwandfreie Trennung der im Verhältnis ca. $1:10^{12}$ vorliegenden Radioelemente an den für geeignet befundenen Ionenaustauschern (Zirkon-Wolframat, Zirkon-Molybdat und Ultramarin) auf elegante Weise durchführen.

Weiterhin wurde auch ein neuartiges ^{90}Sr - ^{90}Y -Trennverfahren entwickelt, welches auf einem Umkehreffekt des $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Selektivitätskoeffizienten bei einem kritischen pH-Wert von $>2,5$ beruht. Dieses Verfahren besitzt im Gegensatz zu anderen den Vorzug, daß das ^{90}Y vom ^{90}Sr an einer recht kleinen, nur 0,6 cm hohen Zirkon-Wolframat-Säule getrennt werden kann. Während das ^{90}Sr am ZW ad-

sorptiv festgehalten wird, erscheint das ^{90}Y mit 78%iger Ausbeute und mit einem Reinheitsgrad, der durch das $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Verhältnis gleich: $5 \cdot 10^{-4}$ ausgedrückt ist, im Effluent. Diese Methode läßt sich allerdings nicht für eine kontinuierliche ^{90}Y -Abtrennung heranziehen, da bei weiteren Elutionsversuchen die Ausbeute stark zurückgeht. An den zirkonhaltigen Ionenaustauschern wurden auch erstmalig K_D -Werte des Elementes Francium in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration bestimmt und mit den entsprechenden Daten, die kürzlich von russischen Autoren erhalten wurden, verglichen. Unsere Austauscher erwiesen sich um einen Faktor 3 bis 8 als besser geeignet.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen am Radioelement Francium wurden auch eingehend die Eigenschaften eines synthetischen Ultramarins studiert. Die K_D -Werte der Alkaliionen zeigten hier, daß eine interessante Umkehr der Affinitätsreihenfolge $\text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ nach $\text{Na} > \text{K} > \text{Rb} \approx \text{Cs}$ am Ultramarinaustauscher eintreten kann. Hierdurch war die Voraussetzung für eine elegante Abtrennung des ^{223}Fr von ^{227}Ac gegeben, denn Francium hat in 0,1 n NH_4Cl -Lösung eine noch geringere Affinität zum Ultramarin als das Cäsium. Höherwertige Ionen, wie Sc^{3+} , Y^{3+} und Ac^{3+} werden bedeutend fester als Fr^+ gebunden. So war es möglich, auch ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Abtrennung des ^{223}Fr von ^{231}Pa und ^{227}Ac (im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten) mit Hilfe einer solchen Ultramarinsäule auszuarbeiten. Die für den Mechanismus des Ionenaustausches am Ultramarin bedeutungsvollen Faktoren werden diskutiert und es wird für dieses Material eine Ionensieb-Wirkung als Erklärung in Betracht gezogen. Neben Kapazitätsbestimmungen der untersuchten Kationen-Austauscher wurde vor allem auch versucht, eine Analyse der jeweiligen Austauschkinetik vor-

zunehmen. Es konnte an den Zirkonverbindungen (ZP, ZW, ZM), sowie am "Pelagic Clay", an den Mangan-Knollen und am Mineral Glaukonit eine sogenannte "Gel-Kinetik", dagegen am Ultramarin eine "Film-Kinetik" als der, für die Geschwindigkeit des Ionenaustausches bestimmende Faktor wahrscheinlich gemacht werden.

VII.) Literaturverzeichnis

=====

- (1) Aristoteles: Werke, 7, 9336 ca. 330 v.Chr.
- (2) H.S.Thompson: J.Roy.Agr.Soc.Eng., 11, 68 (1850)
- (3) I.T.Way: J.Roy.Agr.Soc.Eng., 11, 313 (1850)
und 13, 123 (1852)
- (4) R. Gans: Jahrb. Preuß.Geol. Landesamt Berlin, 26, 176 (1905)
und 27, 63 (1905)
- (5) B.A.Adams: J.Soc.Chem.Ind.(London) 54, 1T (1935); EP 450308
E.L.Holmes: (1935)
- (6) R.Kunin u.F.Mc Gervay: Ind.Eng.Chem. 47, 565 (1955)
- (7) Morris Mindik: Ind.Eng.Chem. 47, 96 (1955)
- (8) Ionenaustauscher Tagung Lausanne, Okt.1954, "Ionenaustauscher
i, Laboratorium u.i.d. Industrie, S. 16
Verlg. H.R.Sauerländer & Co., Aarau u. Frankfurt/M. 1955
- (9) R.Griesbach: "Austauschadsorption i.Theorie u.Praxis"
Akademie Verlg., Berlin 1957, S.1-47
- (10) K.A.Kraus u.H.O.Phillips: J.Am.Chem.Soc. 78, 249 (1956)
- (11) K.A.Kraus u.H.O.Phillips: J.Am.Chem.Soc. 78, 694 (1956)
- (12) K.A.Kraus, T.A.Carlson u.J.S.Johnson:
Nature (London), 177, 1127 (1956)
- (13) K.A.Kraus: Report ORNL - 2159
- (14) J.G.Ellenburg, G.W.Leddicote u. F.L.Moore: Analyt.Chem.
26, 1045 (1954)
- (15) E.Glückauf: Soc.Chem.Ind.(London) 1955, S. 34
- (16) W.Nernst: Z.Physik.Chemie 47, 52 (1904)
- (17) G.E.Boyd, A.W.Adamson u.L.S.Myers:
J.Am.Chem.Soc. 69, 2836 (1947)
- (18) D.Reichenberg: J.Am.Chem.Soc. 75, 589 (1953)
- (19) D.K.Hale u.D.Reichenberg: Disc.Faraday Soc. 7, 49 (1949)
- (20) T.R.E.Kressmann u. J.A.Kitchener:
Disc.Faraday Soc. 7, 79 (1949)

- (21) G.J.Cathers: Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic Energy
Genf 1955, Vol.7, S. 490, U.N. 1956
- (22) K.A.Nater: Compte-Rendu du Colloque X 57, C.E.N.
Saclay, Nov.1957, S. 131
- (23) C.B.Amphlett u.L.A.Mac Donald: Chem.&.Ind(London) 1314 (1956)
- (24) C.B.Amphlett, L.A. Mac Donald u.M.J.Redman: J.Inorg.
&.Nucl.Chem. 6,220 (1958)
- (25) C.B.Amphlett: Proc.U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic
Energy, 2nd.,Genf 1958,Vol.28, S. 17
- (26) C.B.Amphlett,L.A.Mac Donald,J.S. Burgess u.J.C.Maynard:
J.Inorg.&.Nucl.Chem. 10, 69 (1959)
- (27) J.van R.Smit: Nature 181,1530 (1958)
- (28) J.van R.Smit, J.J.Jacobs u. W.Robb:
J.Inorg.&.Nucl.Chem.12,95 u. 104 (1959)
- (29) S.Fisher u.R.Kunin:Analyt.Chem.27,1191 (1955)
- (30) N.E.Topp u. K.W.Pepper: J.Chem.Soc.(London) 3299 (1949)
- (31) B.H.Ketelle u.G.E.Boyd: J.Am.Chem.Soc.69, 2800 (1947)
- (32) F.H.Spadding, A.F.Voigt,E.M.Gladrow u.N.E.Sleight:
J.Am.Chem.Soc. 69,2786 (1947)
- (33) E.R.Tompkins, J.X.Khym u. W.E.Kohn:
J.Am.Chem.Soc.69,2769 (1947)
- (34) O.Samuelson: "Ion Exchangers in Analytical Chemistry"
John Wiley & Sons, New York 1953
- (35) E.Merz: Z.für Elektrochemie 63,288 (1959)
- (36) G.Alberti u.A.Conte: J.Chromatogr.5,244 (1961)
- (37) E.A.C.Crouch,J.A.Corbett u. H.H.Willis: AERE, C/R 2325
- (38) K.A.Kraus: ORNL - 2159
- (39) G.Bauer: Handb.d.Präparat.Anorg.Chemie, S. 906
Ferdinand Enke Verlg.,Stuttgart 1954
- (40) C.B.Amphlett u.L.A.Mac Donald: J.Inorg.&.Nucl.Chem.
2,403 (1956)
- (41) E.K.Hyde: J.Am.Chem.Soc.74,4181 (1952)

- (42) E.K.Hyde: "The Radiochemistry of Francium", NAS-NS 3003
S. 6, U.S.Atomic Energy Comm.1960
- (43) R.M.Diamond, K.Street Jr.u.G.T.Seaborg:
J.Am.Chem.Soc.76,1461(1954)
- (44) R.M.Diamond: J.Am.Chem.Soc.77,2978(1955)
- (45) A.K.Lavrukhina,A.A.Posdnyakov u.S.S.Rodin:
Intern.J.Applied Radiation u.Isotopes
9,44 (1960)
- (46) R.Münze, K.Jantsch u. O.Hladik: Kernenergie 4,293 (1961)
- (47) J.P.Adloff: Dissertation, Universität Straßburg, 1958
- (48) E.M.Larsen u.D.R.Vissers: J.Phys.Chem.64,1732 (1960)
- (49) J.J.Gal u. O.S.Gal: Proc.U.N.Intern.Conf.Peaceful Uses Atomic
Energy, 2nd.,Genf 1958, Vol.28, S. 24
- (50) H.v.Buttler u.F.G.Houtermans: Naturwiss.37,400 (1950)
- (51) W.Buser u. P.Graf: Helvetica chim.Acta 38,810 (1955)
- (52) Butler u. Thirsk: Acta Cryst. 5,288 (1952)
- (53) B.N.Gosh: J.Chem.Soc. 2605 (1926) und
B.N.Gosh, S.N.Chakravarty u. L.M.Kundu:
J.Indian Chem.Soc. 28,319 (1951)
- (54) Gmelin's Handbuch d.Anorg.Chemie,Syst.No.: 35 B, S. 434,
8.Aufl. Verlg.Chemie,Berlin 1934
- (55) B.Unger: Dingl.J. 212,232 (1847)

Die experimentellen Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Zeit von August 1959 bis November 1961 im Institut für Kernchemie der Universität Köln, z.Zt. i.Hs. Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz, unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W. Herr durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr.W. Herr danke ich für die wissenschaftliche Anregung zu dieser Arbeit und die wohlwollende Förderung, die er mir angedeihen ließ.

Den Vereinigten Ultramarinfabriken AG., Marienberg über Bensheim/Bergstraße bin ich für die Überlassung einiger Proben zu Dank verpflichtet.

Herrn H. Lange vom Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Köln danke ich für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen.